Wagner-Meerwein-Umlagerungen Substituierter Norbornylkationen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Franz-Josef Renneke
aus Dortmund

Bochum 1981

Wagner-Meerwein-Umlagerungen Substituierter Norbornylkationen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Franz-Josef Renneke
aus Dortmund

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 1981

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1978 bis Mai 1981 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für meine Eltern

und

für meine Frau

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Allgemeiner Teil		
1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Reaktionen und Ergebnisse	12
3.1.	Zerfall von 6-Carboxynorbornyldiazoniumionen	12
3.1.1.	Synthese der Tosylhydrazone des 6-Oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-2-carbonsäure(methylester) 31, 34, 37 und 38	12
3.1.2.	Belichtungen der Tosylhydrazone 34 und 48	15
3.1.3.	Diskussion	16
3.2.	Zerfall von 5-Methyl-5-carboxy- und 6-Methyl-6-carboxynorbornyldiazoniumionen	20
3.2.1.	Synthese der Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure-(methylester) 67, 72, 73, 75, 80 und 81	21
3.2.2.	Belichtungen der Tosylhydrazone 67, 73, 75 und 81	24
3.2.3.	Belichtungen der Tosylhydrazone 72 und 80	25
3.2.4.	Diskussion	26
3.3.	Zerfall von 5,5- und 6,6-Biscarboxynorbornyl-diazoniumionen	33
3.3.1.	Synthesen der Sulfonylhydrazone der 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure-(dimethylester) 107, 112, 113, 114 und 115	34
3.3.2.	Belichtungen der Sulfonylhydrazone 107, 113, 114 und 115	36
3.3.3.	Belichtungen des Tosylhydrazons 112	39
3.3.4.	Diskussion	41
3.4.	Zerfall von 5-Cyan-5-methyl- und 6-Cyan-6-methyl-norbornyldiazoniumionen	48
3.4.1.	Synthese der Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile 144, 145, 150 und 151	48

Seite

3.4.2. Belichtungen der Tosylhydrazone 144, 145, 150 und 151 50
3.4.3. Diskussion 51

3.5. Zerfall von 5,5- und 6,6-Biscyanonorbornyl-diazoniumionen 56
3.5.1. Synthese der Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrile 171 und 172 57
3.5.2. Belichtungen der Tosylhydrazone 171 und 172 61

4. Zusammenfassung 63

Experimenteller Teil

5. Geräte und Betriebsbedingungen 67

6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1. 73
6.1. Tosylhydrazone der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2-carbonsäuremethylester 34 und 38 73
6.1.1. 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure-methylester 32 und 33 73
6.1.2. Tosylhydrazon des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 34 73
6.1.3. Tosylhydrazon des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 38 74

6.2. Photolysen 74
6.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons 34 75
6.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons 38 76

7. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2. 77
7.1. Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-2-methyl-bicyclo[2.2.1]-2-carbonsäure(methylester) 67, 72, 73, 75, 80 und 81 77
7.1.1. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-methylester 60 und 61 77

Seite

7.1.2. 6-endo-Hydroxy-5-exo-jod-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure-γ-lacton 64 77
7.1.3. 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure 65 79
7.1.4. Tosylhydrazon der 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure 67 80
7.1.5. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 68 und 69 82
7.1.6. 5- und 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 70 und 71 83
7.1.7. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 73 84
7.1.8. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 72 85
7.1.9. 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäure 74 85
7.1.10. Tosylhydrazon der 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäure 75 86
7.1.11. 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonsäure 63 86
7.1.12. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 76 und 77 87
7.1.13. 5- und 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 78 und 79 87
7.1.14. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 81 88
7.1.15. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 80 89

Seite

7.2. Photolysen 90
7.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons 67 90
7.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons 75 91
7.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons 81 92
7.2.4. Photolyse des Tosylhydrazons 73 92
7.2.5. Photolyse des Tosylhydrazons 72 93
7.2.6. Photolyse des Tosylhydrazons 80 93

7.3. Vergleichssubstanzen 94
7.3.1. 5- und 6-exo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 90 und 99 94
7.3.2. 5- und 6-exo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 98 und 89 96
7.3.3. Lacton der 6-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure 87 99
7.3.4. 6-endo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 91 99
7.3.5. 5-endo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 100 101
7.3.6. 6-endo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 88 102
7.3.7. 5-endo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 97 102
7.3.8. 2-Methyl-tricyclo[2.2.1.$0^{3.5}$]heptan-2-carbonsäuremethylester 101 103

8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3. 105
8.1. Sulfonylhydrazone der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäure 107 und der 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure-methylester 112, 113, 114 und 115 105
8.1.1. Methylenmalonsäuredimethyl- und -diethyl-ester 105
8.1.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäure-dimethylester 102 106

Seite

8.1.3. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäure-diethylester 106
8.1.4. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäure 103 107
8.1.5. 6-endo-Hydroxy-5-exo-jod-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäure-γ-lacton 104 107
8.1.6. 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure 105 108
8.1.7. Tosylhydrazon der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäure 107 108
8.1.8. 5- und 6-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 108 und 109 109
8.1.9. 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 110 und 111 110
8.1.10. Sulfonylhydrazone des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylesters 113, 114 und 115 112
8.1.11. Tosylhydrazon des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylesters 112 116

8.2. Photolysen 117
8.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons 107 117
8.2.2. Photolyse der Sulfonylhydrazone 113, 114 und 115 119
8.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons 112 123

8.3. Vergleichssubstanzen 125
8.3.1. 5- und 6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 122 und 124 125
8.3.2. Lacton der 6-endo-Hydroxybicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäure 121 127
8.3.3. 5-endo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 134 128
8.3.4. Tricyclo[2.2.1.$O^{3.5}$]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 135 129

9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4. 130
9.1. Tosylhydrazone der 5-und 6-Oxo-2-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile 144, 145, 150 und 151 130

Seite

9.1.1. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitrile 138 und 139 130
9.1.2. 5- und 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitril 140 und 141 131
9.1.3. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitrils 144 135
9.1.4. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitrils 145 136
9.1.5. 5- und 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonitril 148 und 149 136
9.1.6. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitrils 150 140
9.1.7. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitrils 151 141

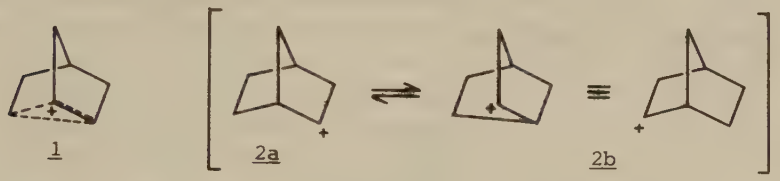
9.2. Photolysen 141
9.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons 144 142
9.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons 145 142
9.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons 150 143
9.2.4. Photolyse des Tosylhydrazons 151 143

9.3. Vergleichssubstanzen 144
9.3.1. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitril 140 und 141 144
9.3.2. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitril 146 und 147 148
9.3.3. 6-endo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitril 159 150
9.3.4. 5-endo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitril 164 151
9.3.5. 6-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonitril 160 152
9.3.6. 5-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonitril 165 153

		Seite
10.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.	154
10.1.	Tosylhydrazone des 5- und 6-Oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrils 171 und 172	154
10.1.1.	1,1,3,3-Tetracyanopropan	154
10.1.2.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonitril 166	155
10.1.3.	5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 169 und 170 6-exo-Hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 168	157
10.1.4.	Tosylhydrazon des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-dicarbonitrils 171	168
10.1.5.	Tosylhydrazon des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrils 172	168
10.2.	Photolysen	169
10.2.1.	Photolyse des Tosylhydrazons 171	169
10.2.2.	Photolyse des Tosylhydrazons 172	170
10.3.	Verseifung des Bicyclo[2.2.1]hept-5 -en-2,2-dicarbonitrils 166 in NaOH/DME	171
11.	Literaturverzeichnis	177

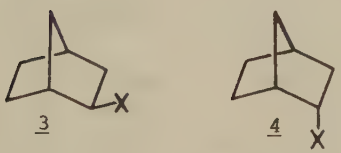
1. Einleitung

Die Struktur des 2-Norbornylkations ist trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch umstritten. Handelt es sich um ein verbrücktes, "nichtklassisches" Kation 1 mit σ-Delokalisierung, oder um ein rasch äquilibrierendes, offenes Kation 2 ? Im letzteren Fall stellt die verbrückte Struktur 1 den Übergangszustand für die gegenseitige Umwandlung der enantiomeren Kationen 2a und 2b dar:



1 2a 2b

Ist dagegen das delokalisierte Kation 1 die stabilere Form, so wird die Heterolyse energiearmer Vorstufen, z.B. Halogeniden oder Tosylaten, unmittelbar zu 1 führen.
Während in Lösungsmitteln geringer Nucelophilie ("Supersäuren") für das 2-Norbornylkation eine verbrückte Struktur 1 nachgewiesen werden konnte, blieb die Natur der solvolytisch aus den epimeren 2-Norbornylestern 3 und 4 erzeugten Ionen unklar [1-6].

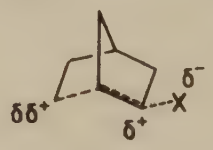


3 4

X= Sulfonsäureester

Hohe exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisse wurden der Bildung eines σ-verbrückten Ions 1 bei der Solvolyse der exo-Abgangsgruppen zugeschrieben [2]. Als Ursache für eine Beteiligung der C-1-C-6-Bindung wurde die optimale Geometrie der 2-exo-Norbornylderivate [7] hervorgehoben. In den 2-endo-Norbornylderivaten hat die Austrittsgruppe eine für die Beteiligung ungünstige Position [4]. Ihre Solvolysen werden daher als "normal" angesehen; die Zwischenstufen entsprechen klassischen Kationen mit lokalisierter positiver Ladung [8-10].

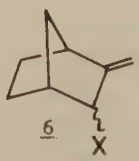
Eine andere Erklärung für das hohe exo/endo-Verhältnis sah als Ursache eine Hyperkonjugation [11] der antiperiplanaren C-1-C-6-Bindung 5. Im Gegensatz zum verbrückten Ion 1 tritt in 5 keine Mehrzentrenbindung auf.



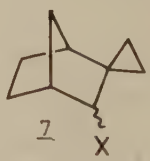
5

Während Alkyl-[12] und Arylsubstituenten [13] an C2 im Norbornylsystem zu keiner Entscheidung führten, ist die Beteiligung einer konjugativ wirkenden Allyl- 6 [14] bzw. Spirocyclopropylgruppe 7 [15] an C3 eindeutig:

3/4



6



7

$\frac{K_{exo}}{K_{endo}}$	350	4	3

Ein Substituent in 3-Position, der die positive Ladung zu stabilisieren vermag, sollte zu einem geringeren Bedarf an σ-Beteiligung und damit zu einer Erniedrigung des exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisses führen.

Eine andere Möglichkeit, die σ-Beteiligung zu verhindern, besteht in der Einführung polarer Substituenten.

Versuche zur quantitativen Erfassung polarer Substituenteneffekte durch "induktive Substituentenkonstanten" basieren auf der Voraussetzung, daß diese Effekte von der Art der Reaktion unabhängig sind. Messungen von Geschwindigkeitskonstanten nucleophiler Substitutionsreaktionen haben gezeigt, daß diese Annahme nur bedingt gilt. Sie versagt, wenn der Substituent ein Elektronendonor, das Reaktionszentrum elektronenarm und eine Konjugation über σ-Bindungen möglich ist. Im Extremfall kann die Polarisierung bis zur heterolytischen Fragmentierung führen [16]. Der Idealfall zeigt sich in einer linearen Beziehung (Hammett-Taft-Korrelation) zwischen den Substituentenkonstanten σ und den logK-Werten.

Entsprechend wichen Solvolysen von 1-substituierten 3-Bromadamantanen [17] von dieser Beziehung ab, wenn sie Substituenten wie CH_3O, HO, CH_3S usw. enthielten, die freie zur Mesomerie fähige Elektronenpaare besaßen. Starke n-Elektronendonatoren wie $(CH_3)_2N$ führten zur Fragmentierung. Alle Adamantanderivate mit derartigen Substituenten reagierten rascher als erwartet.

Dagegen sollten Substituenten, die keine konjugative Wirkung mehr ausüben und nur durch ihren induktiven Effekt wirken, zur Frage nach einer verbrückten Zwischenstufe beitragen können. Zu diesen Substituenten zählen vor allem $-CO_2R$, -CN und $-CH_2OH$.

Wie Solvolysen ungespannter Systeme [18] gezeigt haben, führt ein Nitrilsubstituent in Nachbarschaft zum Reaktionszentrum zu einer erheblichen Verlangsamung der Solvolysegeschwindigkeit. Für eine α-$\dot{C}N$-Gruppe kann diese Kation-destabilisierende Wirkung durch einen mesomeren Effekt [19,20] abgeschwächt werden.

Da eine Mesomerie für eine ß-Nitrilgruppe nicht mehr möglich ist, beobachtete man entsprechend geringere Solvolysegeschwindigkeiten. Verminderte Reaktionsgeschwindigkeiten wurden ebenfalls für eine Trifluormethylgruppe [21] als Substituenten gefunden.

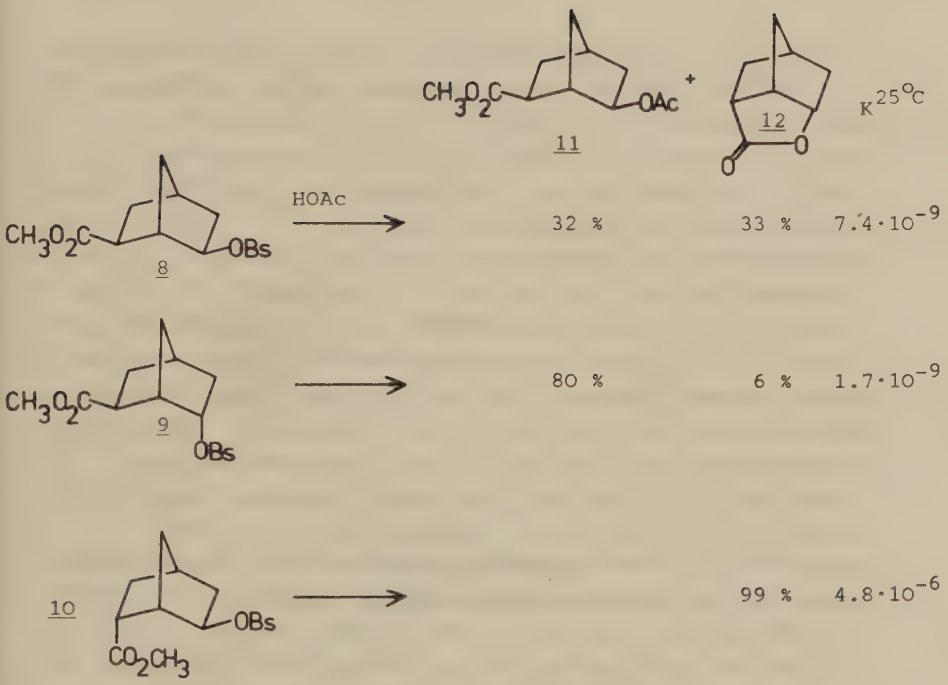
Einen ausgeprägten Effekt destabilisierender Substituenten zeigten die 1-substituierten 3-Adamantanderivate [17]. Die planare W-Anordnung der C-1-C-2-C-3-Struktur kann den polaren Effekt ohne größere Abschwächung übertragen. Dies zeigte sich in hohen negativen Werten für die Reaktionskonstante ϱ bei der Korrelation der logK-Werte mit den σ-Konstanten.

Die gleiche W-Konformation wie in den 1,3-substituierten Adamantanen liegt auch in den 6-exo-substituierten 2exo-Norbornyltosylaten, nicht dagegen in den endo-Tosylaten vor.

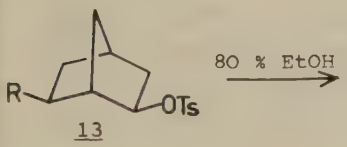
Unter den 6-exo-substituierten 2-Norbornylderivaten waren besonders diejenigen von Interesse, die ein internes Nucleophil zum Abfangen des gebildeten Kations hatten. Während ein verbrücktes Ion 1 nur von der Rückseite substituiert werden kann und ausschließlich zu exo-Produkten führt, kann bei einem Gleichgewicht offener Kationen die klassische Zwischenstufe auch von der endo-Seite angegriffen werden. Zu einer derartigen intramolekularen Substitution sind vor allem Carbonsäurederivate und Hydroxymethyl-Substituenten geeignet.

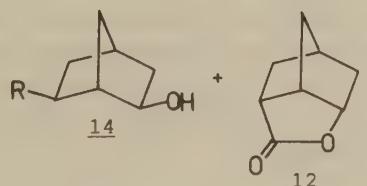
So zeigte die Solvolyse der 6-exo-Carboxynorbornyltosylate [22] 8, 9 und 10 außer einer Verlangsamung der Solvolysegeschwindigkeit auch Anteile an endo-Produkten, die die Bildung von klassischen Ionen voraussetzen.

Der induktive Effekt der Carboxygruppe wurde besonders deutlich in dem geringeren exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnis (4.4 gegenüber 350 in unsubstituierten System).



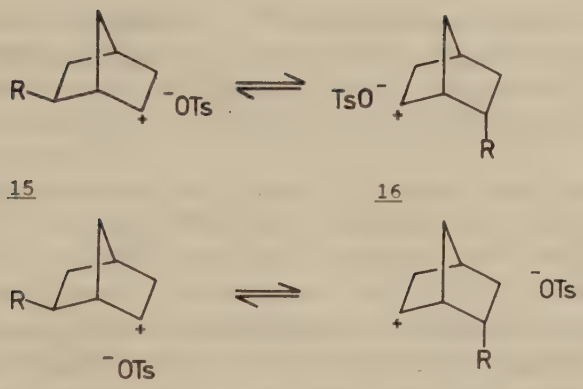
Die Solvolysegeschwindigkeit des Brosylats 10 war um 650 mal schneller als die Solvolyse von 8. Die ausschließliche Bildung des Lactons 12 ließ auf eine Beteiligung der endo-Carboxygruppe bei der Ionisation schließen.
Ähnliche Solvolysegeschwindigkeiten und Produktverhältnisse fanden sich bei den Untersuchungen von Grob und Mitarbeitern [23].





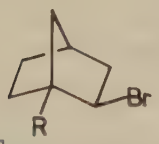
			$K_{rel}^{70°C}$
R= CO_2H	25	26	$1.7 \cdot 10^{-4}$
$CO_2^{\ominus}$	25	24	1.97
CO_2CH_3	32	28	$1.8 \cdot 10^{-4}$
CN			$3.5 \cdot 10^{-6}$

Weitere, zur intramolekularen Substitution fähige Substituenten wie $CONH_2$, CH_2NH_2 oder CH_2OH gaben ebenfalls Anteile an endo-Produkten.
Dies sprach für ein Gleichgewicht klassischer Kationen analog 2a ⇌ 2b, von denen nur das endo-Epimere mit einem nucleophilen Substituenten zur Cyclisierung fähig war.
Erhebliche Unterschiede fanden sich dagegen bei den Solvolysegeschwindigkeiten. Hier war der Einfluß von R in der Reihe der exo-Tosylate bedeutend stärker als in der Reihe der endo-Tosylate, d.h. Elektronendonatoren wie $CO_2^{\ominus}$ an C6 erhöhten die Solvolysegeschwindigkeit der exo-Tosylate erheblich. Elektronenakzeptoren wie CO_2H, CO_2CH_3, CN verminderten die Reaktionsgeschwindigkeit stärker als im Falle der endo-Tosylate. Offensichtlich blieb dabei der unterschiedliche Substituenten-Effekt auf den Austritt der Abgangsgruppe beschränkt. Die ähnlichen Produktverhältnisse lassen vermuten, daß die gebildeten Kationen weit weniger beeinflußt werden.
Für die Substituenten H, CH_3, CH_2Br, CO_2H, CO_2CH_3, Br und CN zeigten die Solvolysen eine außergewöhnlich gute Korrelation zwischen den logK-Werten und den Substituenten Konstanten σ ; und dies sowohl für die exo- wie die endo-Tosylate. Somit beeinflussen die Substituenten die Ionisierung ausschließlich durch ihren induktiven Effekt.
Da die sterische Behinderung der Ionisation der endo-Tosylate von der Art der 6-exo-Substituenten unabhängig sein sollte, halten Grob und Mitarbeiter [23] die sterische Hypothese von Brown [2] für nicht mehr haltbar.
Das Auftreten von endo-Produkten der Art 12 und die Tatsache, daß auch die Solvolysegeschwindigkeiten der unsubstituierten Norbornyltosylate auf den Korrelationsgeraden liegen, deuten die Autoren mit klassischen, schnell äquilibrierenden Ionenpaaren 15 ⇌ 16.



15 16

In anderer Weise interpretierte dagegen Lenoir [24,25] die Solvolyseergebnisse 1-substituierter 2-exo-Norbornylbromide 17.

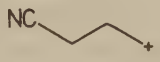
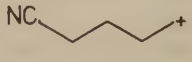


17

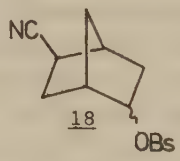
R	$K_{rel}^{25°C}$
CO_2CH_3	$6.2 \cdot 10^{-5}$
CN	$2.1 \cdot 10^{-7}$
CH_2OH	$2.0 \cdot 10^{-3}$
H	1

Die polaren Substituenten hatten auch hier einen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des exo-Bromids. Bei den Solvolysen von 17 sollte eine σ-Beteiligung der C-1-C-6-Bindung keine wesentliche Rolle mehr spielen. Die Taft-Beziehung ergab bei Extrapolation auf das unsubstituierte Bromid einen K-Wert, der um den Faktor 100 niedriger lag als der tatsächliche Wert. Dieses Resultat deutete Lenoir mit der Bildung einer verbrückten Zwischenstufe, die bei allen Solvolysen sekundärer 2-Norbornylderivate durchlaufen werden sollte, deren Anteil jedoch durch polare Effekte zurückgedrängt werden kann.

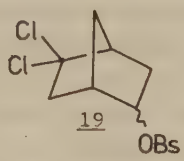
Wie theoretische Berechnungen [26] der Stabilität substituierter aliphatischer Kationen zeigten, nimmt der Effekt eines polaren Substituenten pro CH_2-Einheit nur um ein Drittel seines Ausgangswertes ab:

Stabilisierungsenergie [kcal/mol]			
	-19	-12	-8.3

Entsprechend sollte ein polarer Substituent in δ-Position zum Kationenzentrum immer noch einen stark destabilisierenden Effekt zeigen.
Solvolysen 5-substituierter 2-exo-Norbornyltosylate bestätigen diese Erwartungen.



18



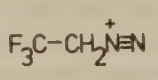
19

Sowohl 18 [27] wie auch 19 [28] zeigten drastische Verlangsamungen der Solvolysegeschwindigkeiten vor allem bei den exo-Brosylaten und damit verbunden geringere exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisse.
Dies war nach Ansicht der Autoren nur dann zu erwarten, wenn die Solvolyse der exo-Brosylate durch σ-Delokalisation unterstützt wird.

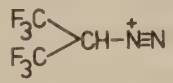
Neben der Solvolyse von Sulfonsäureestern dient der Zerfall von Diazoniumionen [29,30] zur Erzeugung von Carboniumionen. Vergleicht man Solvolyse- und Desaminierungsreaktionen, so zeigt sich, daß die Zwischenstufen des Diazoniumzerfalls umlagerungsfreudiger und weniger selektiv als die der S_N1-Solvolysen sind [30].
Die Abspaltung des Stickstoffs erfordert nur eine Aktivierungs-

energie von 3-4 kcal/mol [31] und wird als schneller exothermer Prozeß betrachtet. Eine Nachbargruppenbeteiligung z.B. in Form einer σ-Beteiligung der C_1-C_6-Bindung im Norbornyldiazoniumion ist daher zur Abspaltung des Stickstoffs nicht notwendig [30].
Eine nichtklassische Zwischenstufe 1 sollte daher nur dann auftreten, wenn sie im Vergleich zur klassischen Form stabiler ist. Bei der Desaminierung von 2-Norbornylamin wurde auch endo-Produkt gefunden, während die Solvolyse der entsprechenden Brosylate ausschließlich exo-Produkte lieferte.
Dies wird mit der Existenz eines klassischen Kations 2 erklärt, das anschließend in die verbrückte Form übergeht.

Enthalten Diazoniumionen stark elektronenziehende Gruppen wie CF_3 in 20 [32] und 21 [33], so bleibt ein unimolekularer Zerfall aus. Dann sind selbst derart schwache Nucleophile wie $FSO_3^{\ominus}$ zur S_N2-Substitution fähig [33].



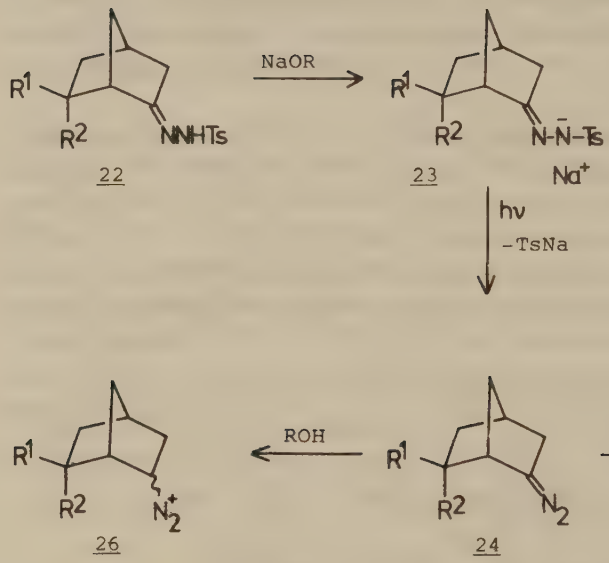
20



21

Ähnliche Ergebnisse wurden für den säurekatalysierten Zerfall von α-Diazoketonen [34] und α-Diazosulfonen [35] gefunden.

Eine einfache Methode zur Erzeugung von Diazoniumionen in alkalischer Lösung ist die Photolyse von Sulfonylhydrazonen [36], die auch in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam.
Der erste Reaktionsschritt [37,38] besteht in der Ablösung des am Stickstoff gebundenen Protons zum Natriumsalz 23.
Die anschließendephotochemische Spaltung führt zum Sulfinatanion und zur Diazoverbindung 24. 24 kann durch direkte Stickstoffabspaltung zum Carben 25 oder durch Protonierung zu den entsprechenden exo,endo-Diazoniumionen 26 reagieren.
Die Carbenbildung wird in protischen Lösungsmitteln weitgehend unterdrückt; sie dominiert jedoch in aprotischen Lösungsmitteln.



22 23 24 25 26

Ts= $-SO_2C_6H_4CH_3$

2. Aufgabenstellung

Beim Zerfall von Norbornan-Diazoniumionen war von Interesse, inwieweit starke Akzeptorsubstituenten die Wagner-Meerwein-Umlagerung bzw. die Ausbildung nichtklassischer Zwischenstufen beeinflussen.
In einer vorausgegangenen Untersuchung [39], gab das 6-exo-Carboxynorbornylkation 43 keine Umlagerungsprodukte, was auf einen erheblichen Stabilitätsunterschied zwischen 6-exo- und 6-endo-Carboxynorbornylkationen schließen ließ.
Um zwischen sterischen und polaren Effekten zu unterscheiden, sollten als zusätzliche 6-Substituenten Methyl und Carboxy eingeführt werden. Im Fall des 6,6-Biscarboxynorbornylkations 117 ist eine Wagner-Meerwein-Umlagerung nur durch D-Markierung zu erkennen.
Die erhaltenen Produkte ließen eine Beteiligung der endo-Carboxygruppe beim Zerfall der entsprechenden Diazoniumionen vermuten. Zusätzlich sollte daher der Effekt eines Nitrilsubstituenten, der zu einer solchen Beteiligung nicht fähig ist, untersucht werden.

3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1. Zerfall von 6-Carboxynorbornyldiazoniumionen

In der vorausgegangenen Diplomarbeit [39] wurden die Photolysen der Tosylhydrazone 31 und 37 der 6-Oxo-norbornan-2-carbonsäuren beschrieben.
Die Ergebnisse sind zum Vergleich mit den jetzt untersuchten Methylestern in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es soll geprüft werden, ob eine langsamere intramolekulare Substitution der Kationen durch die Estergruppe zu einer anderen Produktverteilung führt.

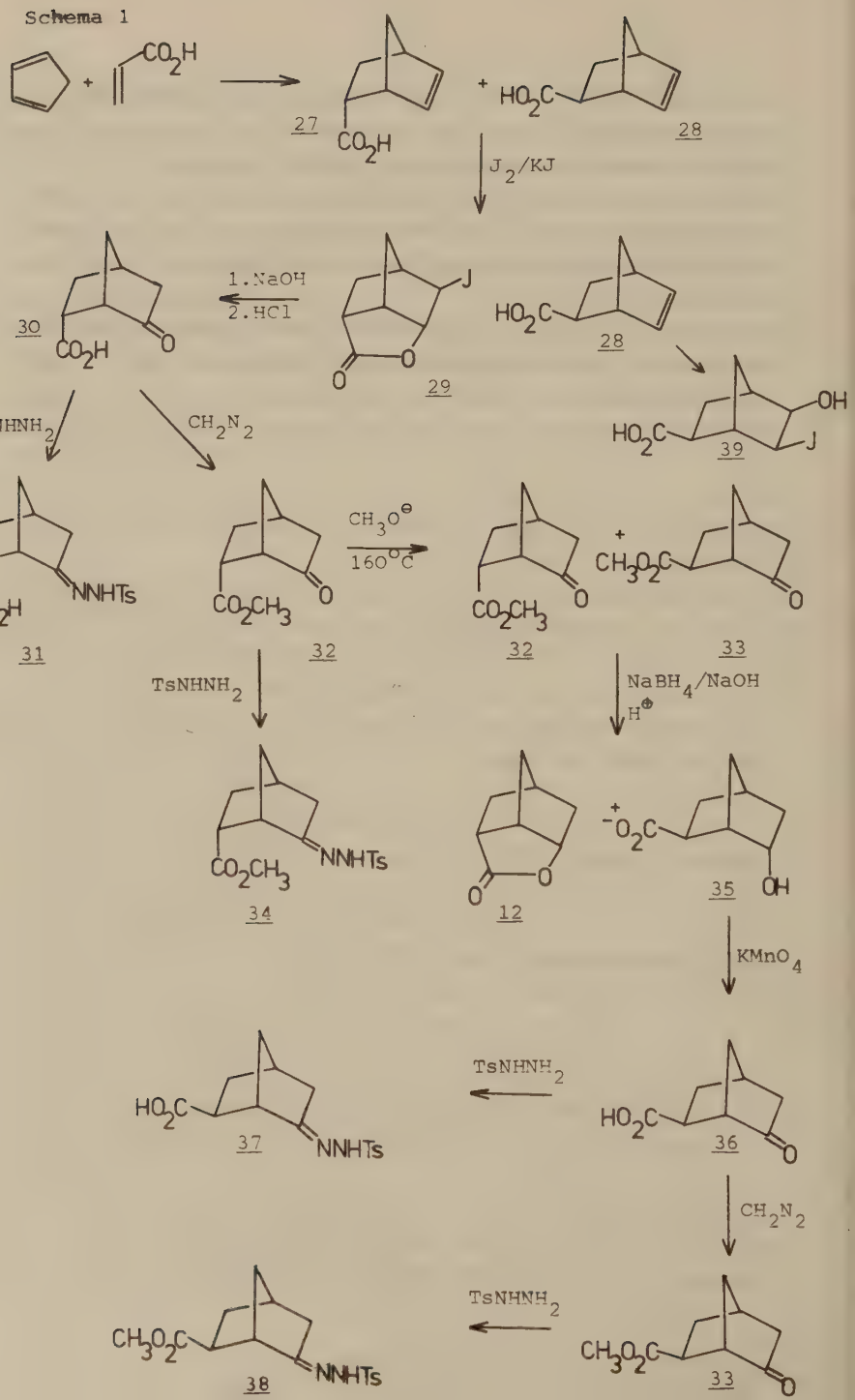
3.1.1. Synthese der Tosylhydrazone 31, 34, 37 und 38 (Schema 1)

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Acrylsäure und Cyclopentadien [40,41] ergab die exo,endo-Isomeren der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 27 und 28.
Zur Trennung der beiden Isomeren wurden die Carbonsäuren mit Jod in alkalischer Lösung versetzt. Aus der endo-Säure 27 bildete sich das Jodlacton 29 [42-45]; die exo-Säure 28 reagierte zunächst nicht, ging jedoch nach längerem Stehen in J_2/KJ-Lösung in ein Jodhydrin 39 über [46].
Durch alkalische Öffnung von 29 mit NaOH und anschließendes Ansäuern mit konz.Salzsäure konnte die 6-Oxo-norbornan-2-endo-carbonsäure 30 erhalten werden [47,48].
Veresterung mit Diazomethan führte zum entsprechenden Methylester 32. Reaktion von 30 und 32 mit p-Toluolsulfonylhydrazin ergab die gewünschten Tosylhydrazone 31 und 34.

Um die 2-exo-Carbonsäure 36 und deren Methylester 33 zu erhalten, wurde die Ketocarbonsäure 30 nach Veresterung mit Methanol [49] 3 Tage lang mit Methylat bei 160°C isomerisiert[50].
Zur Trennung der Isomeren 32 (40 %) und 33 (60 %) wurden die Ketone mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden endo-Alkoholen reduziert und das 6-endo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-

2-endo-carboxylat in das Lacton 12 überführt. Dazu wurde nur soweit angesäuert, daß zwar das Lacton gebildet werden konnte, aber die exo-Säure noch als Natriumsalz vorlag.
Nach Extraktion des Lactons wurde 35 mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zum Keton 36 oxydiert, aus dem dann mit p-Toluolsulfonylhydrazin das entsprechende Tosylhydrazon 37 erhalten wurde.
Veresterung von 36 mit Diazomethan führte wiederum zum Methylester 33,der zum Tosylhydrazon 38 umgesetzt wurde.

Schema 1


CO2H
27
28
HO2C
J2/KJ
30
1.NaOH
2.HCl
29
J
O
TsNHNH2
CH2N2
39
OH
31
NNHTs
CO2H
32
CO2CH3
CH3O⊖
160°C
CH3O2C
33
NaBH4/NaOH
H⊕
34
12
35
-O2C
KMnO4
37
36
38
CH3O2C

3.1.2. Belichtungen der Tosylhydrazone der 6-Oxo-norbornan-2-carbonsäuremethylester 34 und 38

Die Photolysen von 34 und 38 erfolgten wie die von 31 und 37 in ca. 0,1 n-Methylatlösung. Die Belichtungszeit betrug ca. 1 h.
Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe 6.2.) wurden die während der Photolyse verseiften Anteile verestert. Dazu wurde erheblich weniger Diazomethan verbraucht als bei gleichen Ansätzen der entsprechenden Säuren. Dies ließ vermuten, daß während der Photolyse überwiegend Methylester vorgelegen hatten.
Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden die Retentionszeiten der Methylester mit denen authentischer Proben verglichen. Zur Bestimmung der Absolutausbeute diente endo-2-Norbornylessigsäuremethylester als Standard.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; dabei sind die Produkte nach steigender Retentionszeit geordnet. Es sind jeweils die relativen Produktanteile aufgeführt, deren Summe gleich 100 % gesetzt wurde. p-Toluolsulfinsäuremethylester (aus der Veresterung von p-Toluolsulfinsäure mit Diazomethan) wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 1

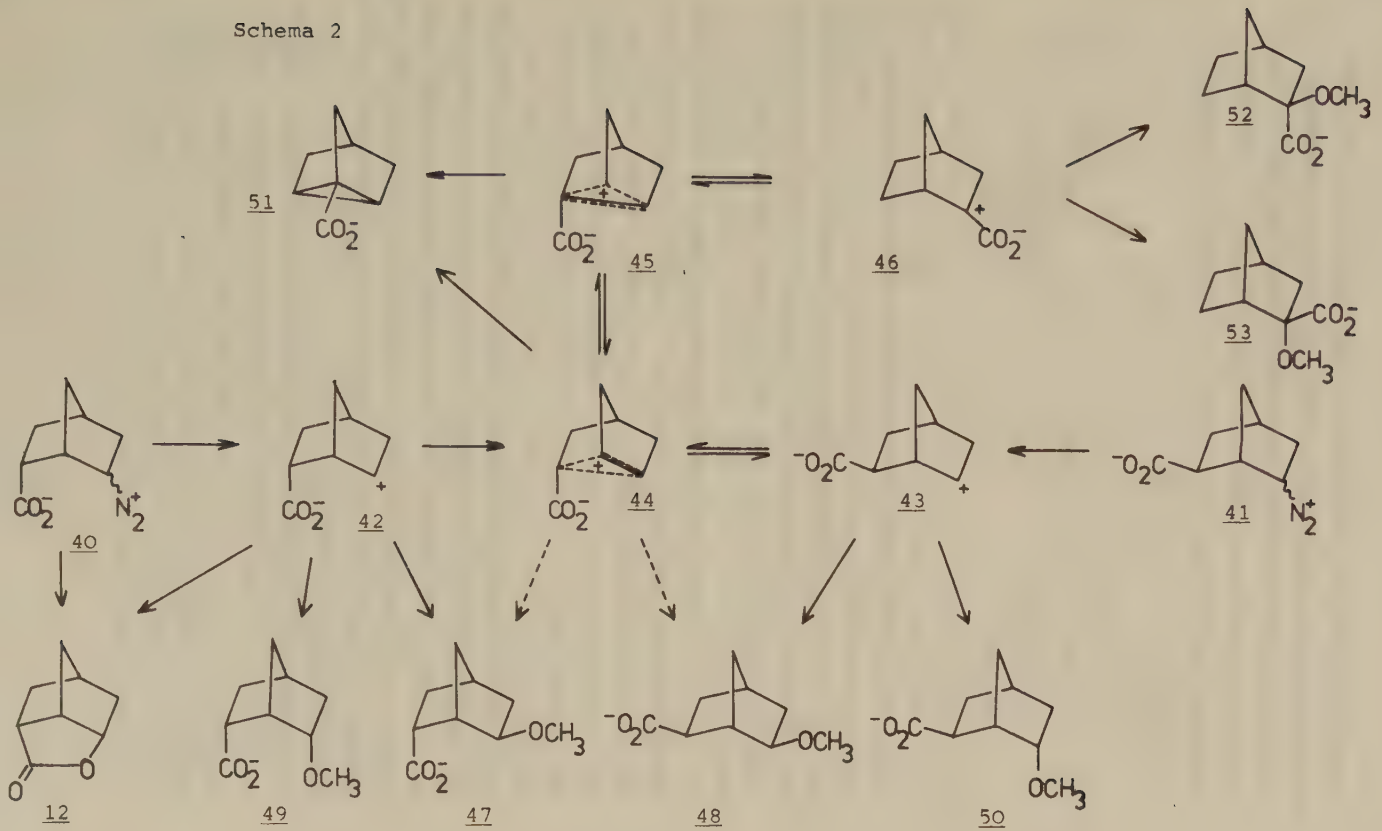
	Photolysen			
	endo-Säure	endo-Ester	exo-Säure	exo-Ester
Produkte	31	34	37	38
55	-	0.9	-	6.4
54	0.9	3.0	-	Spuren
56	5.4	-	0.2	-
57	0.3	-	3.6	-
51	4.0	2.8	28.8	13.9
52	4.6	1.7	4.2	Spuren
53	0.6	Spuren	0.7	Spuren
47	5.6	8.6	0.9	2.7
12	54.6	44.2	0.4	-
50	-	2.6	4.5	10.8
48	23.7	35.1	56.8	66.2
49	0.4	1.2	-	-
Absolutausb.:	65.1	62.7	94.4	80.0

3.1.3. Diskussion

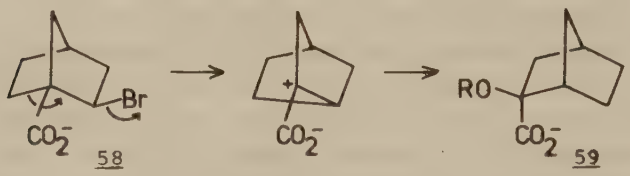
Die Bildungsmöglichkeiten der Produkte sind in Schema 2 zusammengestellt.
Bei der Photolyse des 6-Oxo-norbornan-2-endo-carbonsäuretosylhydrazons 31 und des entsprechenden Methylesters 34 ist die Hauptreaktion wie erwartet die Bildung des Lactons 12.
Der stärker polare Charakter der Lactone gegenüber den offenkettigen Carbonsäureestern, der eine erhöhte Wasserlöslichkeit bedingt, läßt vermuten, daß die Ausbeute von 54 % 12 aus 31 und 44 % aus 34 als noch zu niedrig anzusehen ist. Das Lacton dürfte bei der Aufarbeitung nicht vollständig erfaßt worden sein. Dafür sprechen auch die Gesamtausbeuten von 62.4 % bzw. 62.7 %, die im Vergleich zu den exo-Isomeren mit ca. 95 % und 80 % gering erscheinen.
Die Entstehung des Lactons 12 und des 6-endo-Carboxy-2-endo-norbornylethers 49 kann mit der Bildung eines klassischen Kations 42 erklärt werden.
Das Lacton 12 ist aufgrund intramolekularer Substitution[51)] und des sterisch erschwerten Angriffs durch Methylat gegenüber 49 bevorzugt. Es werden daher nur unbedeutende Mengen an 49 gefunden. 12 kann möglicherweise auch in einer S_N2-Reaktion aus dem 6-endo-Carboxynorbornyl-2-exo-diazoniumion 40 gebildet werden.
Der 6-endo-Carboxy-2-exo-norbornylether 47 kann ebenfalls durch direkte Substitution des klassischen Kations 42 oder durch Umlagerung in das nichtklassische Kation 44 mit anschließender Substitution gebildet werden.
Aus dem nichtklassischen Kation 44 kann durch Substitution an Cl der als Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukt erwartete 6-exo-Carboxy-2-exo-norbornylether 48 erhalten werden. 48 wird ebenfalls durch Substitution des klassischen Kations 43 von der exo-Seite gebildet. Substitution von der endo-Seite führt zu 50.

Die 2-Methoxynorbornan-2-carbonsäuren 52 und 53 verdanken ihre Bildung einer 6.2-Hydridverschiebung.

Schema 2



Sie wird begünstigt durch das in alkalischer Lösung überwiegend vorliegende Carboxylatanion, dessen induktiver Effekt die positive Ladung in α-Position zu stabilisieren vermag. Entsprechend fanden Wilt und Wagner [52] bei der Solvolyse des Bromids 58 ca. 80 % an entsprechenden Produkten 59:

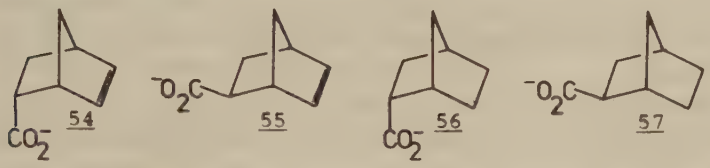


58 59

An 6.2-Hydridverschiebungen beteiligen sich im Norbornylsystem überwiegend die endo-ständigen H-Atome. Im Kation 42 muß der 6.2-H-Verschiebung eine Wagner-Meerwein-Umlagerung vorausgehen. Sie läßt sich als Protonenverschiebung in einem eckenprotonierten Cyclopropan formulieren, hier 44→45.

Sowohl die endo-Säure als auch die exo-Säure bilden mit ca. 5 % gleiche Anteile an 52 und 53, die deutlich größer als bei den entsprechenden Estern sind. Dies erklärt sich aus der im Gegensatz zum Carboxylatanion kationendestabilisierenden Estergruppe [53], die unter Photolysebedingungen kaum verseift wird.
Die 1-Nortricyclencarbonsäure 51 kann sowohl aus dem Kation 44 wie aus 45 gebildet werden. Folgt man den Überlegungen von Nickon und Werstiuk [54], die eine Eliminierung des endo-Wasserstoffs bei der Bildung von Nortricyclenderivaten voraussetzen, so erklärt sich die vermehrte Bildung von 51 aus den exo-Isomeren 37 und 38.
Als Anlaß für die Bildung von Carboxynortricyclenderivaten vermuten Wilt und Wagner [52] eine mögliche Konjugation zwischen der Carboxygruppe und dem sich ausbildenden Cyclopropanring ähnlich den α,ß-ungesättigten oder aromatischen Estern.

Die Anteile an Norbornencarbonsäureestern 54 und 55 lassen sich möglicherweise über eine ß-Eliminierung des endo-Diazoniumions oder der klassischen Kationen 42 und 43 erklären.



Die Bildung der gesättigten Carbonsäuren 56 und 57 kann auf eine alternative Spaltung des Tosylhydrazons unter Wolff-Kishner-Reduktion [55] zurückgeführt werden.

Wie bereits erwähnt, liegen die Carbonsäuren 31 und 37 während der Photolyse in Methylatlösung als Carboxylatanionen vor, während die Methylester 34 und 38 unter diesen Bedingungen weitgehend unverseift bleiben. Trotz der sich daraus ergebenden unterschiedlichen induktiven Effekte - $CO_2^{\ominus}$ wirkt Kationen stabilisierend, Ester und Säuren dagegen destabilisierend - zeigen Säuren und Ester gleicher Konfiguration ähnliche Produktverteilungen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Grob [23], der für die Substituenten $CO_2^{\ominus}$, CO_2H und CO_2CH_3 zwar erhebliche Unterschiede in der Solvolysegeschwindigkeit, aber ähnliche Produktgemische fand (siehe Einleitung). Während bei den Solvolysen der exo-Carboxylate 13 hohe Anteile an Lacton 12 gefunden wurden, zeigen die Zersetzungen der exo-Carboxytosylhydrazone 37 und 38 nur unbedeutende Anteile an Umlagerungsprodukten. Dagegen sind die Anteile an Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukten aus den endo-Carboxytosylhydrazonen 31 und 34 recht hoch.
Dieser Unterschied zwischen exo- und endo-Isomeren erklärt sich aus der geringeren Stabilität der Zwischenstufen mit endo-Carboxygruppe. Die hohe Lactonisierungsgeschwindigkeit

zu 12 verdeckt die tatsächliche Umlagerungstendenz von 42 in 43. Dies wird bereits deutlich beim Vergleich der Lactonanteile aus der endo-Säure (56.4 %) und dem endo-Ester (44.2 %). Die Lactonisierungsgeschwindigkeit des endo-Carboxylats ist größer als die des endo-Esters. Entsprechend gibt die endo-Säure weniger Umlagerungsprodukt 48 als der endo-Ester.
Die Bildung des Lactons 12 bei der Solvolyse der exo-Carboxylate 13 läßt vermuten, daß die dort gebildeten Ionenpaare 15 und 16 geringere Stabilitätsunterschiede aufweisen als die beim Zerfall der Diazoniumionen gebildeten freien Kationen 42 und 43.
Inwieweit ein nichtklassisches Ion 44 zur Produktbildung beiträgt, läßt sich nur schwer abschätzen.
Bei Beteiligung von 44 sollte das Verhältnis 12:47 aus 37 bzw. 38 kleiner sein als aus 31 bzw. 34. Die geringe Umlagerungsneigung der exo-6-Carboxynorbornylkationen verhindert die Anwendung dieses Kriteriums. Im folgenden Kapitel soll daher durch Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe in 6-Position die Umlagerungstendenz erhöht werden.

3.2. Zerfall von 5-Methyl-5-carboxy- und 6-Methyl-6-carboxynorbornyldiazoniumionen

Der Zerfall der 6-Carboxynorbornyldiazoniumionen 40 und 41 führte zu Kationen mit deutlichen Stabilitätsunterschieden. Während die endo-Carboxynorbornylkationen unter schneller Lactonisierung und Wagner-Meerwein-Umlagerung reagierten, zeigten die exo-Carboxynorbornylkationen nur eine geringe Umlagerungsneigung. Eine Antwort auf die entscheidende Frage, ob ein durch Wagner-Meerwein-Umlagerung entstandenes 6-endo-carboxynorbornylkation ein Lacton bildet, war daher nicht möglich.

Das unterschiedliche Verhalten der epimeren Kationen kann auf polaren oder sterischen Effekten der Carboxygruppe beruhen. Von der Einführung einer geminalen Methylgruppe sollte man unter beiden Gesichtspunkten eine erhöhte Umlagerungstendenz erwarten.
Außerdem können Nebenreaktionen wie 1,3-Eliminierung und 6,2-H-Verschiebung verhindert werden.
Ein Vergleich mit den 5-Carboxy-5-methyltosylhydrazonen sollte zeigen, wie sich die Substituenteneffekte mit zunehmendem Abstand ändern.

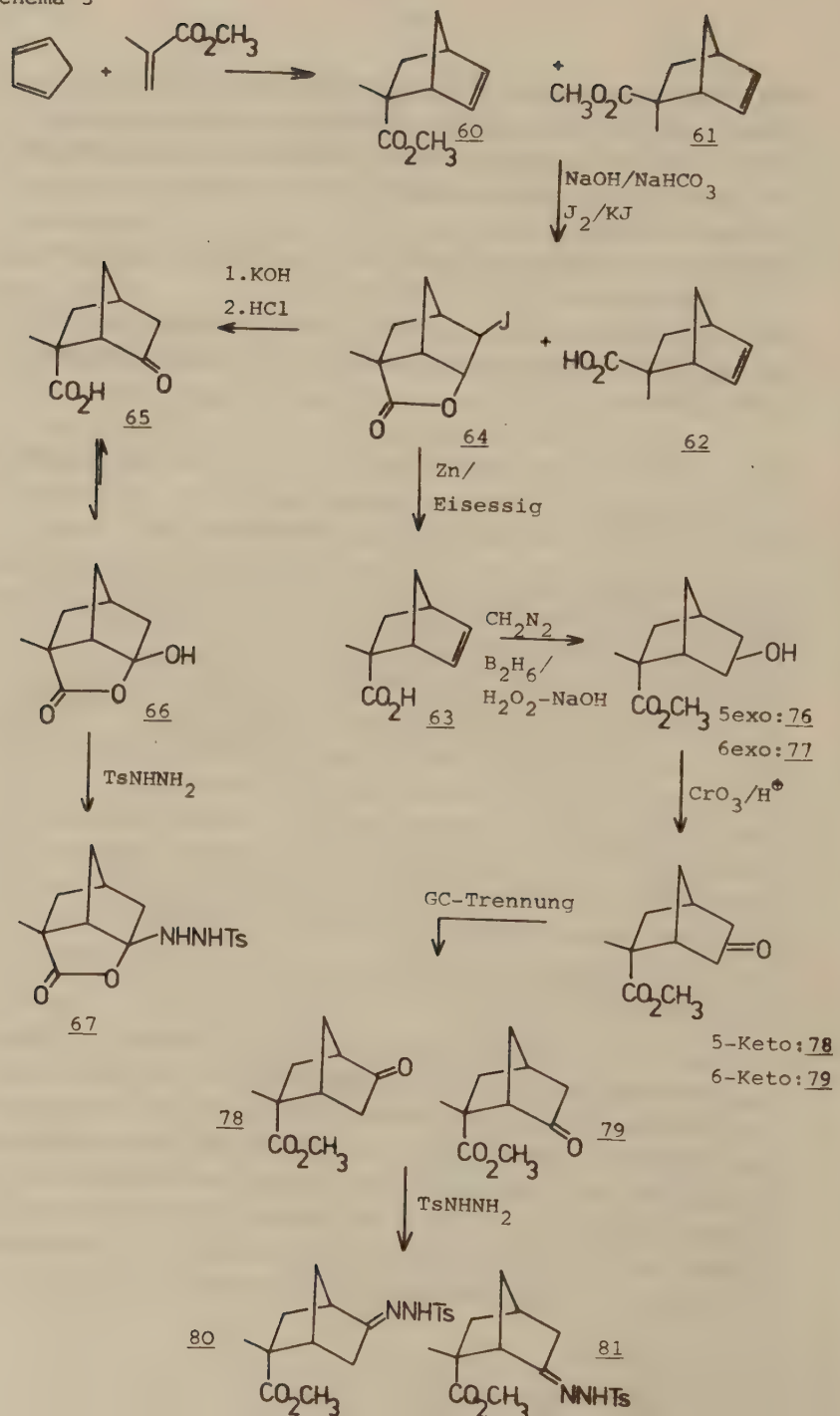
3.2.1. Synthese der Tosylhydrazone 67, 72, 73, 75, 80 und 81

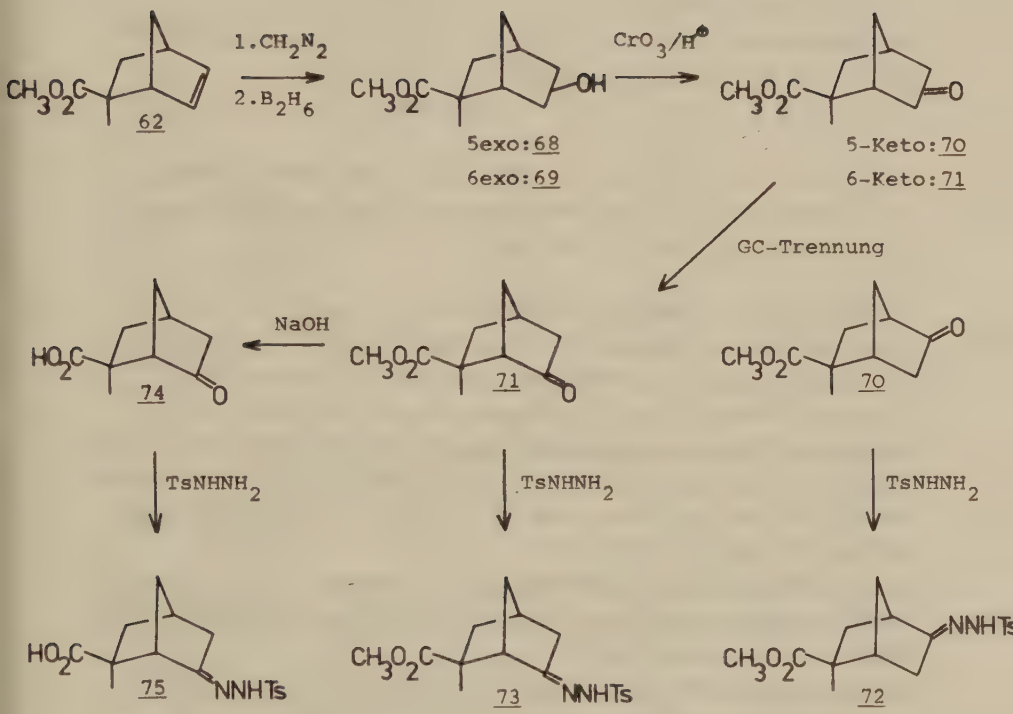
Der Syntheseweg ist in Schema 3 zusammengestellt.

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Methylmethacrylat und Cyclopentadien [56-59] führte zu den 2-Methyl-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbonsäuremethylestern 60 und 61.
Die Trennung der durch Verseifung erhaltenen Säuren 62 und 63 erfolgte über die Bildung des Jodlactons 64 [60-63] aus 63. Öffnen von 64 mit NaOH und anschließendes Ansäuern mit konz. HCl ergab die entsprechende Ketocarbonsäure, die jedoch nicht in ihrer offenen Form 65, sondern weitgehend als Lactol 66 [59,61,62,65] vorlag. Anschließende Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin führte zu einem Produkt, das aufgrund seines IR-Spektrums als Hydrazin 67 identifiziert wurde. 67 entstand sowohl in saurer (2n-H_2SO_4) als auch in alkalischer (Pyridin) Lösung.

Die aus der Jodlactontrennung erhaltene exo-Säure 62 wurde mit Diazomethan verestert und hydroboriert. Oxydation der Boralkylverbindungen mit 30 % H_2O_2/NaOH führte zu den 5,6-exo-Alkoholen 68 und 69, die bei Oxydation mit Chromtrioxid/Schwefelsäure die Ketone 70 und 71 ergaben. Nach GC-Trennung wurden 70 und 71 mit p-Toluolsulfonsäurehydrazin zu den Tosylhydrazonen 72 und 73 umgesetzt. Verseifung des 6-Ketoesters 71 führte zur entsprechenden 6-Ketocarbonsäure 74, die mit

Schema 3


CO2CH3
60
CH3O2C
61
NaOH/NaHCO3
J2/KJ
1.KOH
2.HCl
CO2H
65
64
HO2C
62
Zn/
Eisessig
OH
66
CH2N2
B2H6/
H2O2-NaOH
63
5exo:76
6exo:77
TsNHNH2
CrO3/H⊕
NHNHTs
67
GC-Trennung
5-Keto:78
6-Keto:79
78
79
TsNHNH2
NNHTs
80
81



p-Toluolsulfonsäurehydrazin das Tosylhydrazon 75 ergab. Die Zuordnung der 5,6-exo-Alkohole 68 und 69 erfolgte über die Oxymercurierung von 62 [66], die ausschließlich 68 ergab. Oxydation von 68 führte dann zum 5-Ketoester 70.

Reduktion des Jodlactons 64 mit Zn/Eisessig [64] ergab die endo-Säure 63, die nach Veresterung mit Diazomethan und Hydroborierung mit anschließender Oxydation zu den 5,6-exo-Alkoholen 76 und 77 führte. Nach Oxydation mit Jones-Reagenz

wurden die 5,6-Ketoester 78 und 79 erhalten, die nach GC-Trennung mit p-Toluolsulfonylhydrazin zu den Tosylhydrazonen 80 und 81 reagierten.
Den Ketoester 79 erhielt man auch durch Veresterung der 6-Ketosäure 65 mit Methanol/H_2SO_4.

3.2.2. Belichtungen der Tosylhydrazone der 6-Oxo-2-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäuren und ihrer Methylester 67, 73, 75 und 81

Die Photolysen erfolgten in allen Fällen in ca. 0.1 n-Methylat-Lösung. Während das Tosylhydrazin 67 erst nach ca. 5 h vollständig zersetzt wurde, war die Belichtung von 73, 75 und 81 bereits nach 1 h abgeschlossen. Es wurde in der gewohnten Weise aufgearbeitet und die Carbonsäuren mit Diazomethan verestert. Ein deutlich geringerer Verbrauch an Diazomethan bei den Produkten aus 73 und 81 zeigte, daß die Ester weitgehend unverseift blieben.
Die Produkte wurden gaschromatographisch auf mehreren Säulen durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert.
Zur Bestimmung der Absolutausbeute diente in allen Fällen 5-exo-Methoxy-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 99 als Standard.
Die Ergebnisse (Relativausbeuten) aller 4 Tosylhydrazone sind in Tabelle 2 nach Retentionszeiten geordnet:

Tabelle 2

	Photolysen			
	endo-Säure	endo-Ester	exo-Säure	exo-Ester
Produkte	67	81	75	73
60	1.7	9.0	0.5	1.5
61	Spuren		11.0	42.6
87	78.5	62.3	23.4	5.5
89	13.5	15.2	8.5	4.7
88 ?	-	10.8	-	1.5
71	-	-	0.2	-
91	-	-	0.8	2.4
90	6.3	2.7	55.6	41.8
Absolutausb.:	91.4	41.5	100.0	54.6

3.2.3. Belichtungen der Tosylhydrazone der 5-Oxo-2-methyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäuremethylester 72 und 80

Die Photolysen erfolgten analog zu den 6-Isomeren in 0.1 n-Methylatlösung. Zugabe von Diazomethan nach Aufarbeitung zeigte nur einen geringen Anteil an Verseifung.
Zur Bestimmung der Absolutausbeute diente 6-exo-Methoxy-2-exo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 90 als Standard.
Die Produkte (Relativausbeuten) sind nach Retentionszeiten in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

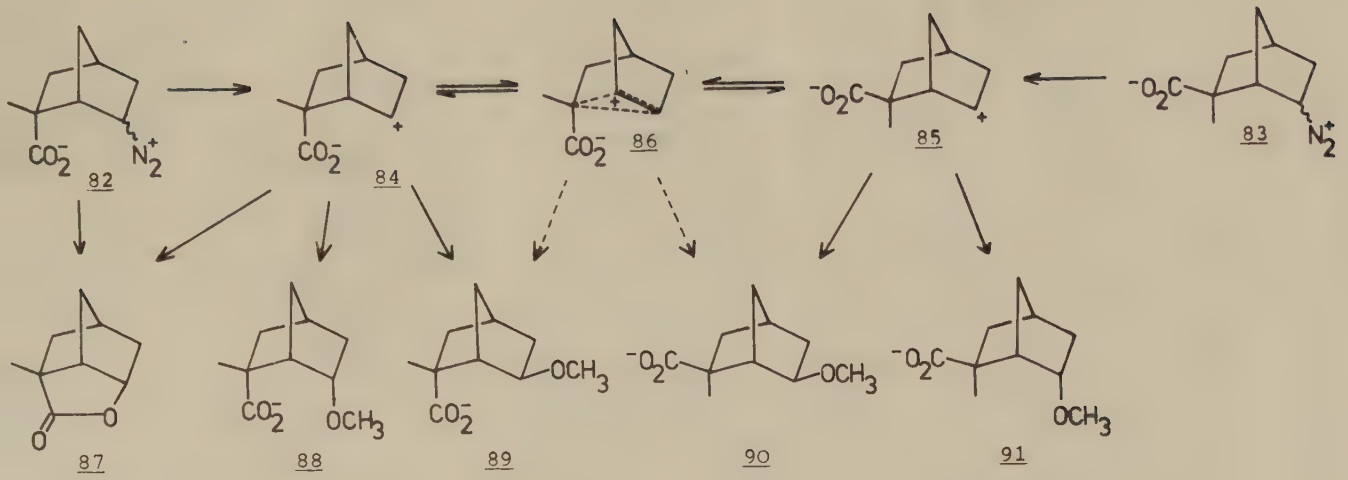
	Photolysen	
	endo-Ester	exo-Ester
Produkte	80	72
60	1.5	-
61	-	1.7
101	6.6	30.6
98	57.4	25.7
100	-	2.3
97	3.8	-
99	30.7	39.7
Absolutausbeute:	77.0	77.4

3.2.4. Diskussion

Analog zur Zersetzung der 6-endo-Carboxytosylhydrazone 31 und 34 tritt auch bei 67 und 81 als Hauptreaktion die Bildung des Lactons 87 auf.
Mit 78.5 % aus 67 und 62.3 % aus 81 liegen die Lacton-Anteile jedoch erheblich höher als für 12 aus 31 und 34.

Die Bildung des Lactons 87 kann auch hier durch intramolekulare Substitution des klassischen Kations 84 oder durch S_N2-Reaktion aus dem 6-endo-Carboxynorbornyl-2-exo-diazoniumion 82 erklärt werden. Zusätzlich könnte auch eine direkte Abspaltung des Tosylhydrazinrestes in 67 ohne vorangegangene Öffnung des Lactonringes zu 87 führen. Wegen der ähnlichen Lacton-Ausbeute aus 81 scheint diese Bildungsmöglichkeit jedoch wenig wahrscheinlich:

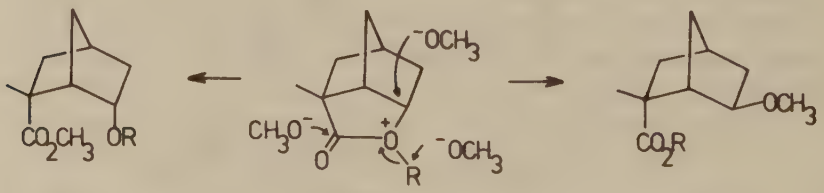
Schema 4



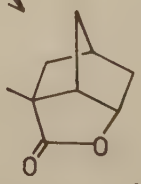
12	aus 31	54.6 %	1.23
	aus 34	44.2 %	
87	aus 67	78.5 %	1.26
	aus 81	62.3 %	

Die vermehrte Bildung von 87 bei der Zersetzung von 67 und 81 gegenüber 12 aus 31 und 34 geht auf den Einfluß der α-Methylgruppe zurück, die zu einer erheblichen Erhöhung der Lactonisierungsgeschwindigkeit führt [67]. Dabei soll die Methylgruppe die Rotationsfähigkeit der Carboxygruppe soweit einschränken, daß eine energetisch günstige Orientierung für die Lactonisierung erreicht wird [67].
Substitution des klassischen Kations 84 von der endo-Seite würde zum endo-Ether 88 führen, dessen gesonderte Darstellung jedoch nicht gelang. Die Reduktion des Ketons 79 ergab lediglich das Lacton 87.
Aus 67 entstand kein Produkt, dem die Struktur 88 zukäme. Aus 81 wurden jedoch 10.8 % eines unbekannten Produktes gebildet. Die geringere Lactonisierungsgeschwindigkeit des endo-Esters könnte die Bildung von 88 aus 81 begünstigen.

Verläuft die Lactonisierung des endo-Esters zum Teil über 87a, so ergibt sich eine weitere Bildungsmöglichkeit für die Ether 88 und 89:



88 87a 89

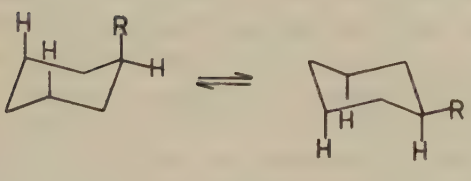


87

Zum Entstehen der Ether 89, 90 und 91 sowie der Olefine 60 und 61 gelten die unter 3.1.3. bereits ausführlich beschriebenen Bildungsmöglichkeiten.
Spuren des 6-Ketoesters 71 entstehen möglicherweise durch Oxydation der entsprechenden Diazoverbindung mit Sauerstoff (siehe 3.3.2.) oder durch Hydrolyse des Tosylhydrazons.

Im Gegensatz zu ihren methyl-freien Analoga 43 (3.1.3.), zeigen die klassischen Kationen 85 eine erhebliche Umlagerungsneigung. Während die Zersetzung der exo-Säure 75 einen Gesamtanteil von 32.4 % an entsprechenden Produkten aufweist, führt die Zersetzung des exo-Esters 73 nur zu 13.2 % Umlagerung. Dieser Unterschied dürfte durch den hohen Anteil von 42.6 % Olefin 61 aus 73 gegenüber 11 % aus 75 zustandekommen.
Der Stabilitätsunterschied zwischen 84 und 85 scheint erheblich geringer zu sein als zwischen 42 und 43.

Möglicherweise wird der Energieunterschied lediglich durch eine unterschiedliche Raumerfüllung der endo-Methyl- bzw. endo-Carboxygruppe und der damit verbundenen sterischen Wechselwirkung hervorgerufen.
Eine Abschätzung ließe sich dann aus den Konformationsgleichgewichten entsprechend substituierter Cyclohexane [68,69] gewinnen:



a ⇌ e

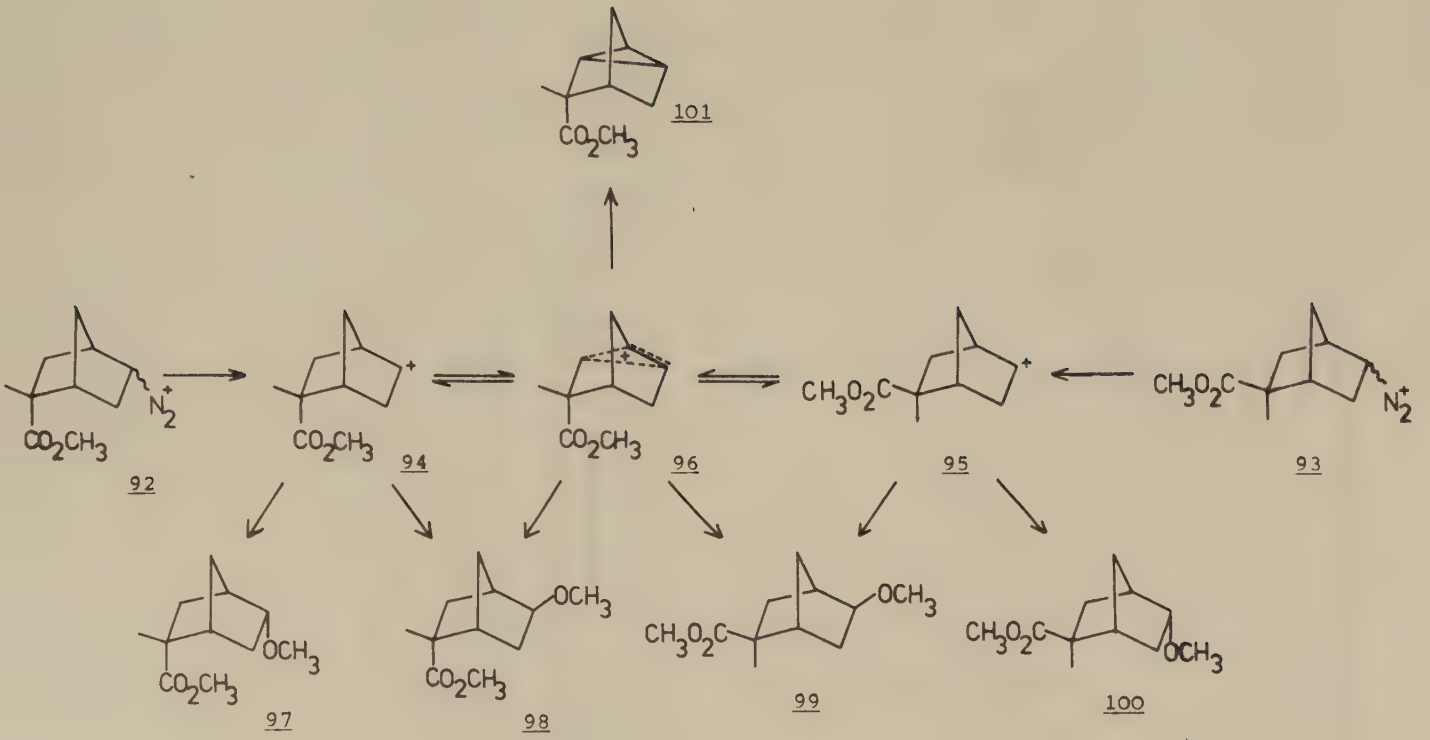
R	$\Delta G^{25^{\circ}C}_{(e \rightarrow a)}$
CH_3	1.8
CO_2CH_3	1.1
CO_2H	1.6
$CO_2^{\ominus}$	2.4
CN	0.15

Die der endo-Norbornylform entsprechende axiale Konformation (a) ist jeweils um den unter ΔG angegebenen Betrag instabiler. Überträgt man diese Stabilitätsunterschiede auf die Kationen 84 und 85, so sollte für die Säure bzw. deren Anionen das exo-Carboxynorbornylkation 85, für den Ester dagegen das endo-Carboxynorbornylkation 84 stabiler sein. Eine entsprechende Deutung der Produktverhältnisse ist jedoch kaum möglich, da Lactonisierung, Substitution und Eliminierung mit der Gleichgewichtseinstellung 84⇄85 konkurrieren.

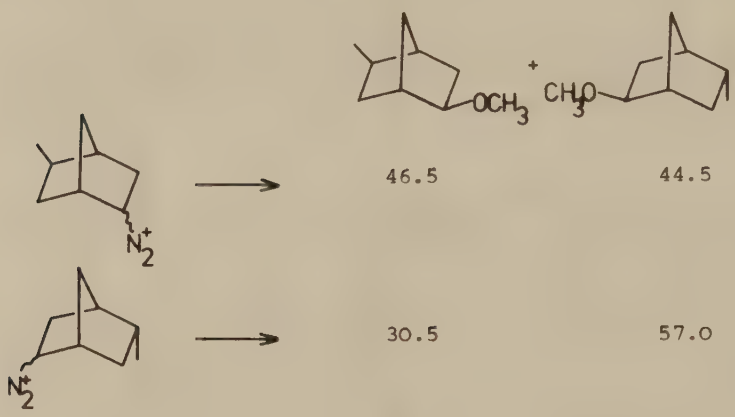
Eindeutiger läßt sich dagegen die Frage nach einer verbrückten Zwischenstufe 86 beantworten. Die Bildung des Lactons 87 aus dem Zerfall der 6-exo-Carboxynorbornyldiazoniumionen 83 kann nur durch intramolekulare Substitution des nach Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildeten klassischen Kations 84 von der endo-Seite erfolgen. Substitution der verbrückten Zwischenstufe 86 ist dagegen ausschließlich von der exo-Seite möglich und sollte zu ähnlichen Anteilen an 89 und 90 führen.
Da jedoch nach Umlagerung deutlich mehr 87 (23.4 %) als 89 (8.5 %) entsteht, dürfte 86 nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Weniger ausgeprägt sind die Unterschiede beim Zerfall der 5-Carboxynorbornyldiazoniumionen 92 und 93, die nicht unter Ausbildung eines Lactons reagieren können (Schema 5).
Die Eliminierung des endo-Wasserstoffs C3 führt zum Tricyclus 101, dessen vermehrte Bildung aus dem exo-Ester 72 (30.6 %) gegenüber dem endo-Ester (6.6 %) auf eine Beeinflussung des 3-endo-Protons durch die endo-Carboxylatgruppe schließen läßt.
Der hohe Anteil an 101 aus 72 reduziert die Anteile an 98 und 99 bei der Zersetzung von 72 gegenüber 80.

Schema 5



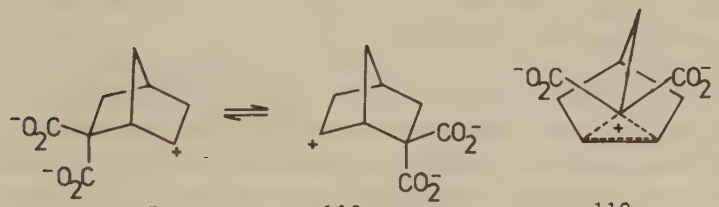
Die Verhältnisse der exo-Ether 98:99 (1.87 aus 80,0.65 aus 72) sind nicht identisch, bewegen sich aber in dem Rahmen, der auch beim Zerfall von 5-Methylnorbornan-2-diazoniumionen [75] gefunden wird.



Die Umlagerungstendenz der Kationen 94 und 95 wird durch die Esterfunktion kaum beeinflußt; die Beteiligung einer verbrückten Zwischenstufe 96 an der Produktbildung läßt sich weder ausschließen noch beweisen.

3.3. Zerfall von 5,5- und 6,6-Biscarboxynorbornyldiazoniumionen

Wie die Reaktion der 6-Carboxy- (42 und 43) und der 6-Methyl-6-carboxynorbornylkationen (84 und 85) gezeigt haben, hängt die Umlagerungsneigung entscheidend von den 6-Substituenten ab. Ob die Substituentenwirkung auf sterischen oder polaren Effekten beruht, ist noch offen.
Hier sollte die Einführung einer zweiten Carboxygruppe weiterhelfen. Der polare Effekt wird erheblich verstärkt; jedoch führt eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des 6,6-Biscarboxynorbornylkations 117 zu einer energiegleichen, enantiomeren Zwischenstufe 118. Der Nachweis einer Umlagerung läßt sich durch geeignete Markierung erbringen.



117 118 119

Die Beteiligung einer nichtklassischen Zwischenstufe 119 ist nur bei rascher Wagner-Meerwein-Umlagerung diskutabel.

Ein Vergleich mit 5,5-Biscarboxynorbornylkationen sollte auch hier den Einfluß weiter entfernter polarer Gruppen zeigen.

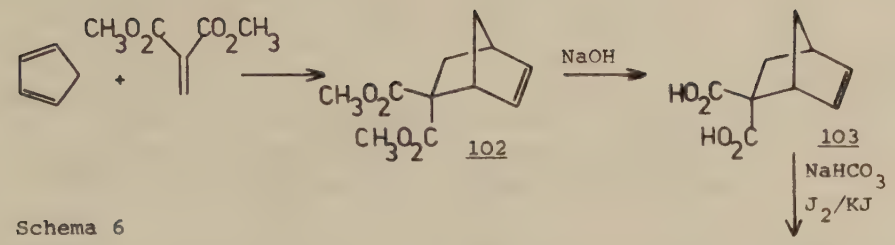
3.3.1. Synthesen der Sulfonylhydrazone 107, 112, 113, 114 und 115

Der Syntheseweg ist in Schema 6 zusammengestellt.

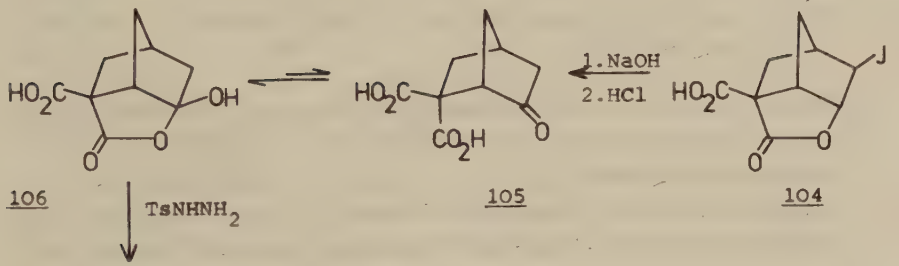
Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Methylenmalonsäuredimethylester und Cyclopentadien [69-73] führte zum Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,2-dicarbonsäuremethylester 102. Verseifung und Umsatz mit Jod ergab das Jodlacton 104, das in der üblichen Weise zur Ketodicarbonsäure 105 gespalten werden sollte.

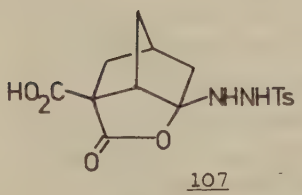
Diese Ketodicarbonsäure lag jedoch wie 65⇌66 nicht in ihrer offenen Form 105, sondern überwiegend in der Lactolform 106 vor. Reaktion von 106 mit p-Toluolsulfonylhydrazin führte sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum mit 2 NH-Schwingungen und 2 Carbonylbanden dem des Tosylhydrazids 67 ähnlich war. Als Struktur kam daher 107 in Frage.

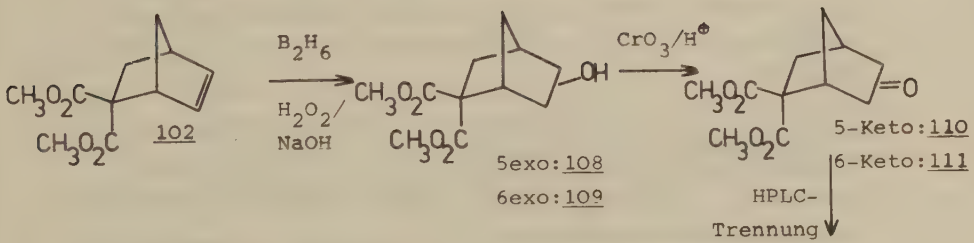
Hydroborierung von 102 führte zu den 5,6-exo-Alkoholen 108 und 109, die nach Oxydation mit Chromsäure die 5,6-Ketoester 110 und 111 ergaben. Trennung von 110 und 111 mit Hilfe der HPLC und anschließende Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin führte zu den Tosylhydrazonen 112 und 113. Reaktion von 111 mit p-Brombenzolsulfonylhydrazin bzw. 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazin führte zu den Sulfonylhydrazonen 114 und 115.
Den Ketoester 111 erhielt man auch durch Veresterung der Ketodicarbonsäure 105.

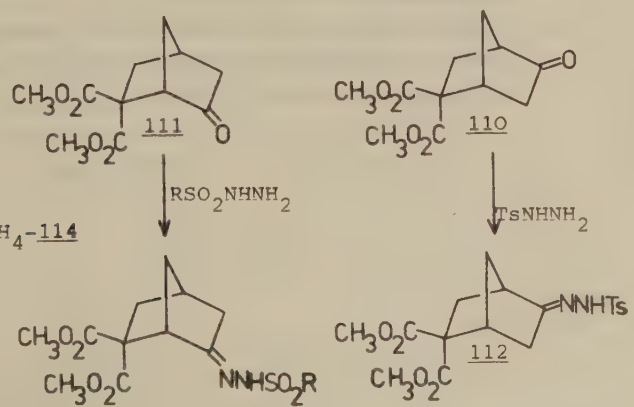


Schema 6









R= p-$CH_3C_6H_4$-113
2,4,6-Triisopropyl-C_6H_4-114
p-Br-C_6H_4-115

3.3.2. Belichtungen der Sulfonylhydrazone der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure und ihres Dimethylesters 107, 113, 114 und 115

Die Photolysen erfolgten in allen Fällen in ca. 0,1 n CH_3ONa/CH_3OD. Nach 1 h Belichtungsdauer wurde aufgearbeitet und mit Diazomethan verestert.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.
Für die Zersetzung des Tosylhydrazids 107 konnte mit 5-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuremethylester 124 als Standard die Absolutausbeute zu 85.5 % bestimmt werden.

Umlagerungs- und Direktsubstitutionsprodukte konnten nur über die Deuteriumverteilung an C1 und C2 unterschieden werden. Dazu wurden die Photolyseprodukte mit Hilfe der HPLC getrennt. Da der aus 107 und 113 zusätzlich auftretende p-Toluolsulfinsäuremethylester mit dem Lacton 121 zusammenfiel, wurden die Photolysenlösungen vor der Aufarbeitung mit 30 % H_2O_2 versetzt. Durch dieses Verfahren wurde die p-Toluolsulfinsäure zur entsprechenden wasserlöslichen Sulfonsäure oxydiert.

Die Zersetzung des Tosylhydrazons 113 führte zu einem überraschend hohen Anteil an 6-Ketoester 111 (28 %) (siehe Tabelle 4). Zusätzlich wurden mehrere unbekannte Produkte zu insgesamt 23 % gebildet.
Eine zweite Photolyse ergab unter analogen Bedingungen sogar einen Anteil von 45 % 6-Ketoester 111.

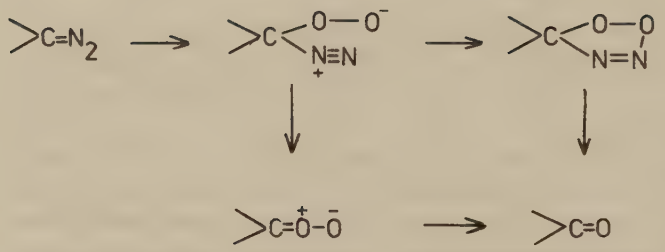
Tabelle 4

	Photolysen		
Produkte	113	114	115
102	11.5	3.6	-
122	9.5	3.2	3.8
124	1.9	-	-
111	28.2	71.7	25.8
121	26.2	10.2	18.7
unbekannte	22.6	11.4	48.4

Möglicherweise kam die Bildung von 111 durch eine Spaltung der C=N-Doppelbindung zustande, die neben der Spaltung der S-N-Bindung zur Diazoverbindung und zum p-Toluolsulfinsäureanion erfolgt. Diese Vermutung wurde unterstützt durch die Bildung von 111 bei 1-stündigem Rühren in $NaOCH_3/CH_3OH$ ohne Belichtung.

Um die Spaltung der S-N-Bindung gegenüber der C=N-Doppelbindung zu begünstigen, wurde das 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazon 114 photolytisch zersetzt. Die Belichtung erfolgte unter analogen Bedingungen wie bei 113 und führte mit 71.7 % zu einem noch höheren Anteil an 111.
Daher wurde der Effekt eines Akzeptor-Substituenten am Benzolring untersucht. Analog zu 113 und 114 wurde das p-Brombenzolsulfonylhydrazon 115 belichtet. Jedoch auch hier traten 26 % an 111 auf. Zusätzlich wurden mehrere unbekannte Produkte mit einem Gesamtanteil von fast 50 % gefunden.

Eine alternative Bildung von 111 ließe sich durch eine Oxydation der nach Abspaltung des Sulfinatrestes gebildeten Diazoverbindung vorstellen. Zu dieser Oxyation dient möglicherweise der im Lösungsmittel und im Photolysegefäß vorhandene Sauerstoff. Die Bildung des Ketons 111 könnte analog einer photosensibilisierten Oxydation [74] ablaufen:



Das Photolyseverfahren wurde daher wie folgt abgeändert: Nach Lösen der berechneten Menge an Natrium in Methanol-d_1 wurde diese Methylatlösung einige Minuten lang entgast. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Tosylhydrazon 113 (50 mg) in dieser entgasten Methylatlösung gelöst und sofort in das zuvor mit Argon gespülte Photolysegefäß umgefüllt. Während der Belichtungszeit (1 h) wurde weiterhin Argon über die Lösung geleitet. Nach gewohnter Aufarbeitung wurden die Produkte gaschromatographisch untersucht.

Nach diesem Verfahren wurden in kleinen Ansätzen (50 mg 113) lediglich 2.1 % an 111 gebildet. Dagegen ergab die Belichtung von 500 mg in einer entsprechend größeren Menge an Methanol-d_1 unter Argonbedingungen mit 38.7 % erneut einen hohen Anteil an 111.

Die Produkte aus dem größeren Ansatz wurden mit Hilfe der HPLC getrennt und ihre D-Verteilung spektroskopisch (^{2}H-NMR) untersucht.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt (Relativanteile):

Tabelle 5

Produkte	Photolysen 107	113	
102	-	17.6	(22.0)
123	10.4	-	
122-d_6	19.8	13.9	(17.4)
122-d_1	-	-	
124-d_6	-	3.3	(4.1)
111	-	2.1	
121-d_6	69.8	45.0	(56.5)
121-d_1	-	-	
unbekannte	-	18.1	
Absolutausbeute	85.5	nicht bestimmt	

In Klammern sind die entsprechenden Anteile ohne Berücksichtigung des Ketons und der unbekannten Produkte aufgeführt.
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten weder aus 107 noch aus 113 die Bildung der Umlagerungsprodukte 122-d_1 und 121-d_1.

3.3.3. Belichtungen des Tosylhydrazons des 5-Oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuremethylesters 112

a) in Methylat-Lösung
Die Photolyse des Tosylhydrazons 112 erfolgte analog zu den bisherigen Zersetzungen in 0,1 n Methanol-d_1/Methylat-Lösung. Nach 1 h Belichtungszeit wurde wie üblich aufgearbeitet. Mit 6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuremethylester 122 als Standard konnte die Absolutausbeute zu 79.5 % bestimmt werden.

b) in 0,2 n-NaOH-Lösung
Hierbei war von Interesse, ob erhöhte Polarität und geringere Nucleophilie des Solvens zu vermehrter Umlagerung führten.

NMR-Untersuchungen zeigten jedoch, daß der Dicarbonsäureester nach 1 h unter Photolysebedingungen vollständig verseift war und somit während der Photolyse das Carboxylatanion (Donoreigenschaften) statt des Diesters (Akzeptoreigenschaften) als polare Gruppe vorlag.
Nach 1 h Belichtungszeit wurden die entstandenen Carbonsäuren mit Diazomethan verestert.

Zur Bestimmung des Umlagerungsanteils mußten die Photolysenlösungen in beiden Fällen mit Hilfe der HPLC getrennt werden. Dazu wurde vor der Aufarbeitung die Toluolsulfinsäure durch Oxydation mit H_2O_2 entfernt.
Nach Abtrennung des Ethers 124 und des Alkohols 133 wurde ihre D-Verteilung spektroskopisch bestimmt.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt (Relativanteile):

Tabelle 6

Produkte	Photolyse von 112 in 0,1 n $CH_3O^{\ominus}$	in 0,2-NaOH
102	1.7	0.4
135	7.5	10.3
124-d_5	67.2	-
124-d_4	22.1	-
134	1.5	-
133-d_5	-	50.9
133-d_4	-	38.4
Absolutausbeute:	79.5	nicht bestimmt

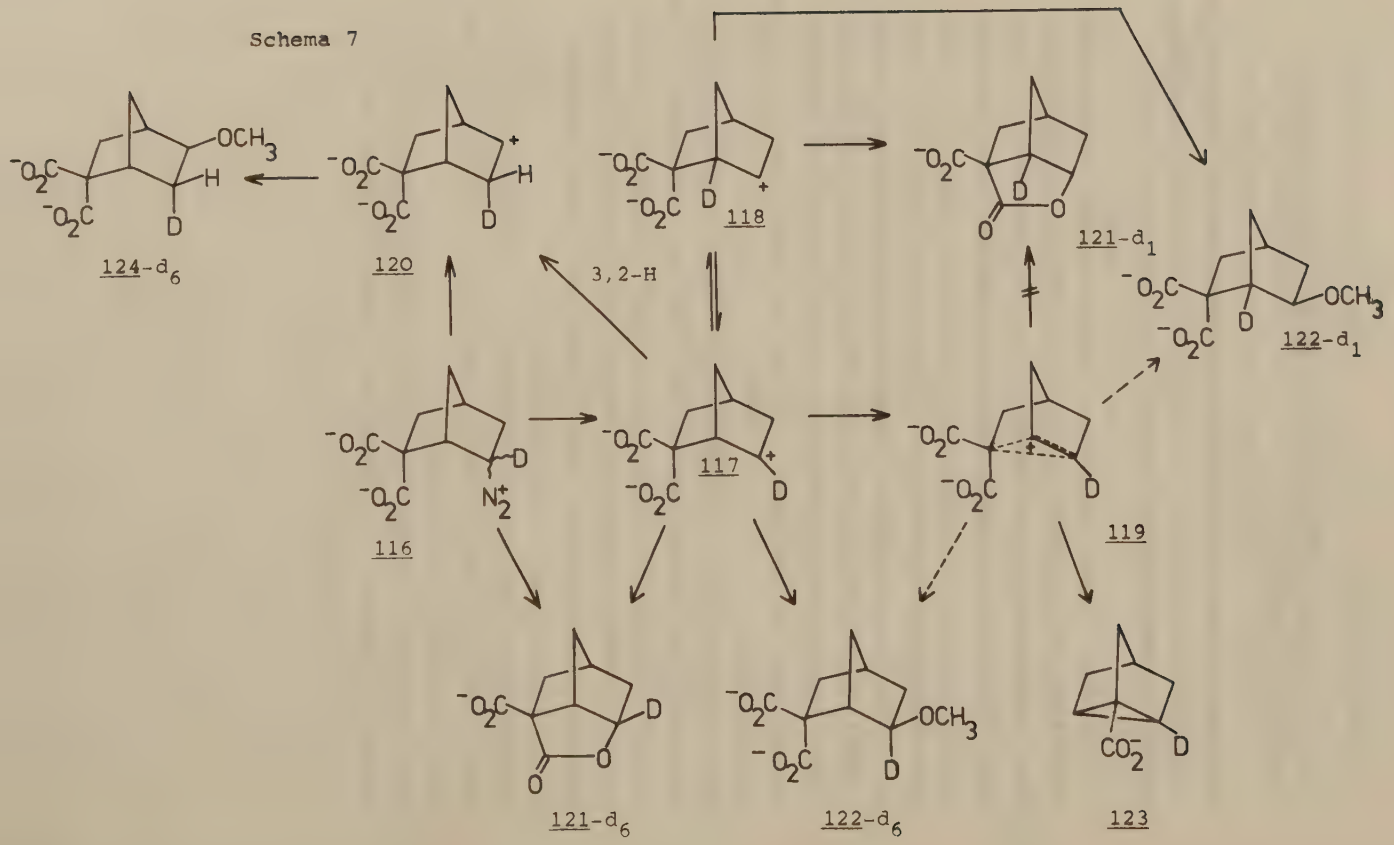
3.3.4. Diskussion

Die Bildungsmöglichkeiten der Produkte sind in Schema 7 und 8 zusammengefaßt.

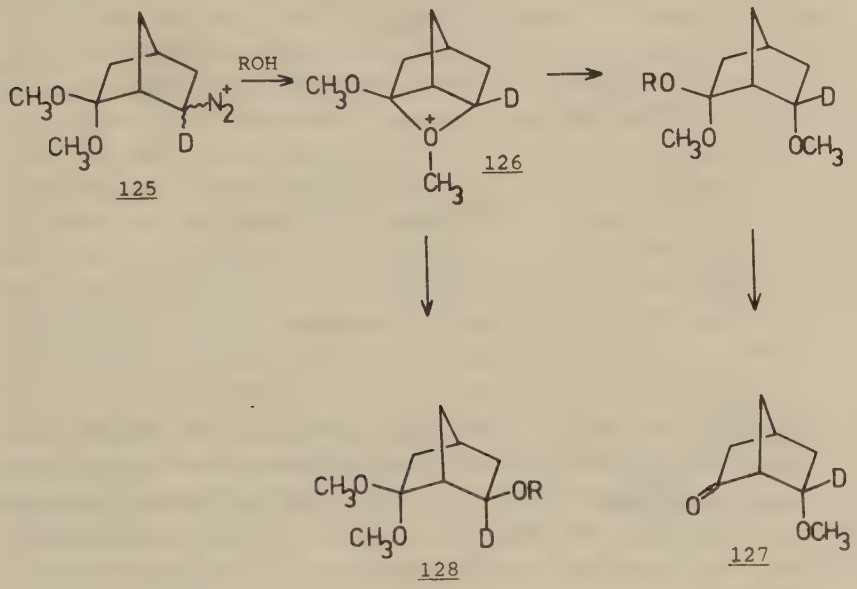
Wie auch in den vorausgegangenen Photolysen der endo-Carboxytosylhydrazone 31, 34, 67 und 81 findet man als Hauptprodukt bei der Zersetzung von 107 und 113 das Lacton 121.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen enthalten die Tosylhydrazone 107 und 113 mit den beiden Carboxygruppen zwei identische Substituenten an C2.
Eine Unterscheidung zwischen Direktsubstitutions- und Umlagerungsprodukten gelingt über eine D-Markierung.
Bei Photolysen in Methanol-d_1 führt eine Deuterierung der Diazoverbindung zunächst zu den Diazoniumionen 116, die zum klassischen Kation 117 mit der Markierung an C6 zerfallen. Durch Wagner-Meerwein-Umlagerung bzw. Bildung der nichtklassischen Zwischenstufe 119 kann das Deuterium in Position C1 gelangen.
Da nichtklassische Zwischenstufen wie 119 ausschließlich von der exo-Seite angegriffen werden, kann aus 119 lediglich der exo-Ether 122-d_1 als Umlagerungsprodukt entstehen. Im Lacton 121 gelangt die Markierung dagegen nur bei Äquilibrierung offener Ionen 117⇄118, nicht jedoch über eine verbrückte Zwischenstufe 119 in die Position C1.
D-NMR-Untersuchungen der abgetrennten Lactone und Ether aus der Zersetzung von 107 und 113 zeigten die Markierung jeweils ausschließlich in Position C6.
Dies bedeutet, daß sich das primär gebildete klassische Kation 117 weder unter Alkylverschiebung umlagert noch zum nichtklassischen Kation 119 stabilisiert.

Schema 7

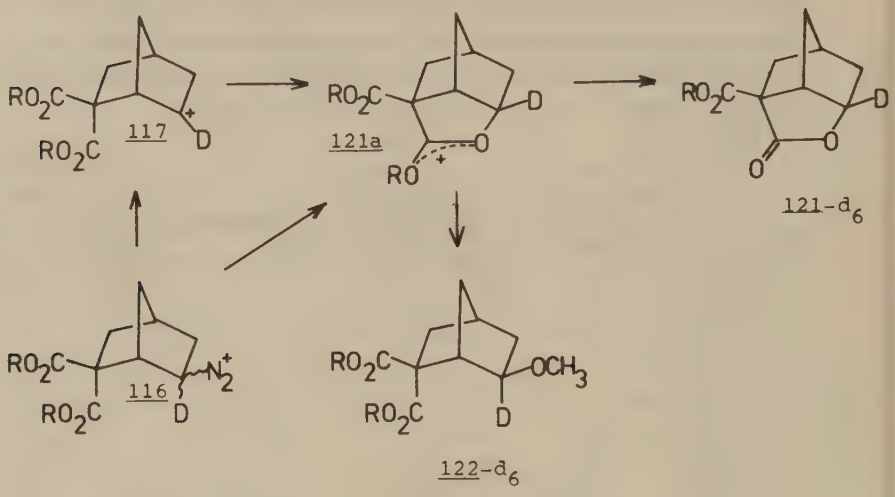


Die Bildung von 121 kann formal durch intramolekulare Substitution von 117 oder über eine S_N2-Reaktion des exo-Diazoniumions 116 erklärt werden. Die durch die beiden stark polaren Gruppen hervorgerufene Instabilität von 117 läßt eine direkte Beteiligung der Carboxygruppe vermuten, wie sie bereits für das 6,6-Bismethoxynorbornylkation 125 gefunden wurde [75]:



Das Fehlen jeglicher Umlagerungsprodukte mit der D-Markierung an C1 und das Auftreten des Ketons 127 läßt sich über die Bildung einer Zwischenstufe 126 erklären. Da die positive Ladung in α-Position zur Methoxygruppe stabilisiert werden kann, führt die Wanderung der endo-Methoxygruppe schließlich zum Keton 127. Substitution von der exo-Seite an C6 ergibt den exo-Ether 128.

Analog kann man eine Beteiligung der endo-Carboxygruppe bei der Zersetzung von 107 und 113 diskutieren:



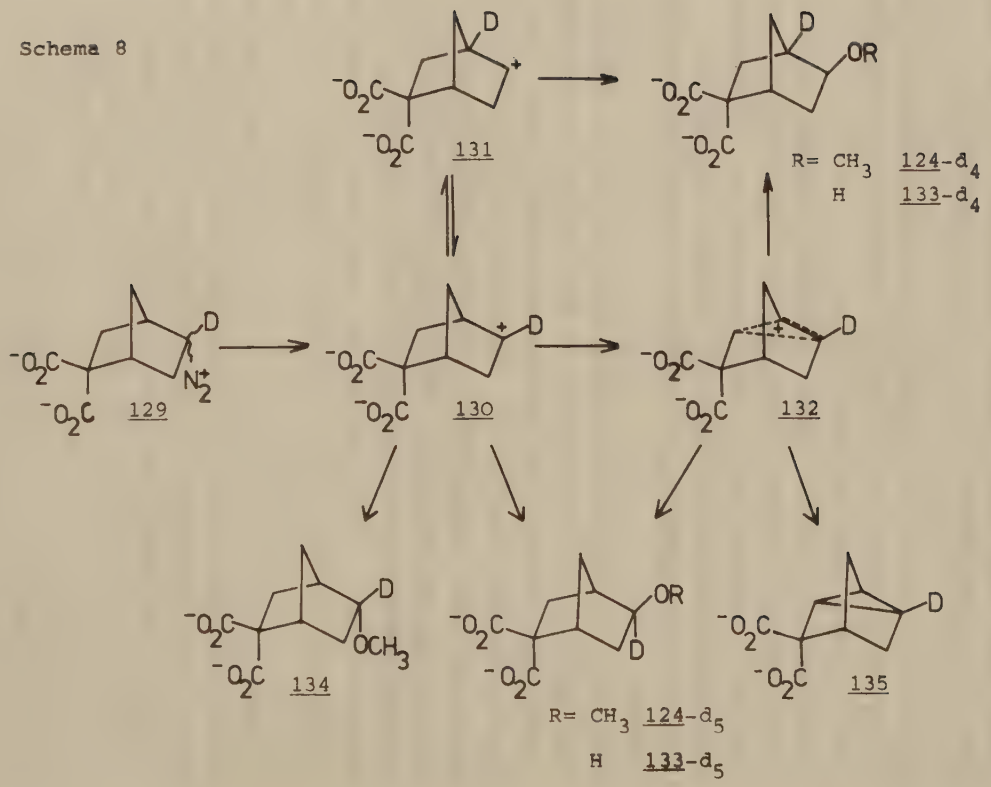
121-d_6 entsteht zu ca. 70 % aus 107 und zu 56 % (unter Vernachlässigung des Ketons und der unbekannten Produkte) aus 113. Damit ergibt sich für die Bildung des Lactons aus Säure und Ester ein ähnliches Verhältnis (1.26:1), wie es bereits aus der Zersetzung von 31 und 34 bzw. 67 und 81 gefunden wurde.
Das Auftreten des 5-exo-Ethers 124 (3.3 %) bei der Zersetzung von 113 läßt auf eine 3,2-H-Verschiebung schließen. Sie setzt nicht notwendigerweise die Existenz eines Kations 117 voraus, da auch eine direkte Beteiligung des 5-exo-Protons beim Zerfall des endo-Diazoniumions 116 zum Kation 120 führen kann.

Decarboxylierung unter Abspaltung einer Carboxygruppe führt zum Tricyclus 123, der jedoch nur bei der Zersetzung des Dicarbonsäuretosylhydrazons 107 gebildet wird. Die Zersetzung des Diestertosylhydrazons 113 führt dagegen zum Olefin 102 als Eliminierungsprodukt.

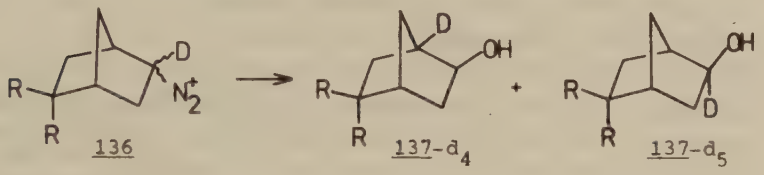
Mit Einführung einer zweiten 6-Carboxygruppe wird der Einfluß von Akzeptorsubstituenten auf die Stabilität der Norbornyl-Kationen und ihre Umlagerungsneigung deutlich. Sofern aus 107 und 113 überhaupt Carbokationen gebildet werden, zeigen sie keine Wagner-Meerwein-Umlagerung, aber im Falle des Diestertosylhydrazons 113 3,2-H-Verschiebung.

Beim Zerfall der 5,5-Biscarboxynorbornyldiazoniumionen 129 zeigt sich ein deutlich geringerer Effekt der polaren Gruppen auf die Stabilität des Kations 130.
Substitution durch das starke Nucleophil Methylat verhindert eine Wagner-Meerwein-Umlagerung von 130 nicht. Dabei kann der exo-Ether 124-d_4 sowohl aus dem durch Umlagerung entstandenen offenen Kation 131, als auch aus der verbrückten Zwischenstufe 132 durch Substitution an C1 entstehen.
Mit fast 40 % an 5-exo-Alkohol 133-d_4 aus der Zersetzung von 112 in 0,2 n-Natronlauge ist der Anteil an Umlagerungsprodukt noch höher. Das polare Lösungsmittel Wasser läßt eine Umlagerung eher zu als das weniger polare Methanol. Im Hinblick auf die annähernd gleichen Anteile an 133-d_5 und 133-d_4 erscheint eine verbrückte Zwischenstufe 132 ebenso diskutabel wie die Äquilibrierung 130 $\rightleftharpoons$ 131.

Schema 8


D
OR
131
R= CH3 124-d4
H 133-d4
129
130
132
134
135
R= CH3 124-d5
H 133-d5

Ähnliche Ergebnisse sind für den Zerfall der 5,5-Dimethoxy-norbornyldiazoniumionen [75] und der 5,5-Dichlornorbornyl-diazoniumionen [75] gefunden worden:



136 → 137-d_4 + 137-d_5

R=	137-d_4	137-d_5
CH_3O	42	58
Cl	44	56

Da bei der Photolyse von 112 in Methylat die beiden Estergruppen kaum verseift werden, die Zersetzung in Natronlauge aber sofort zur Verseifung führte, ist der Zerfall von 129 in NaOH mit dem von 136 (R= CH_3O, Cl) vergleichbar.

Der unterschiedliche Umlagerungsanteil bei der Zersetzung von 112 in Methylat (22 %) und in Natronlauge (40 %) sollte daher weniger durch die unterschiedliche Wirkung der Substituenten, sondern eher durch die unterschiedlichen nucleophilen Eigenschaften des Lösungsmittels zustandekommen.

3.4. Zerfall von 5-Cyan-5-methyl- und 6-Cyan-6-methyl-norbornyldiazoniumionen

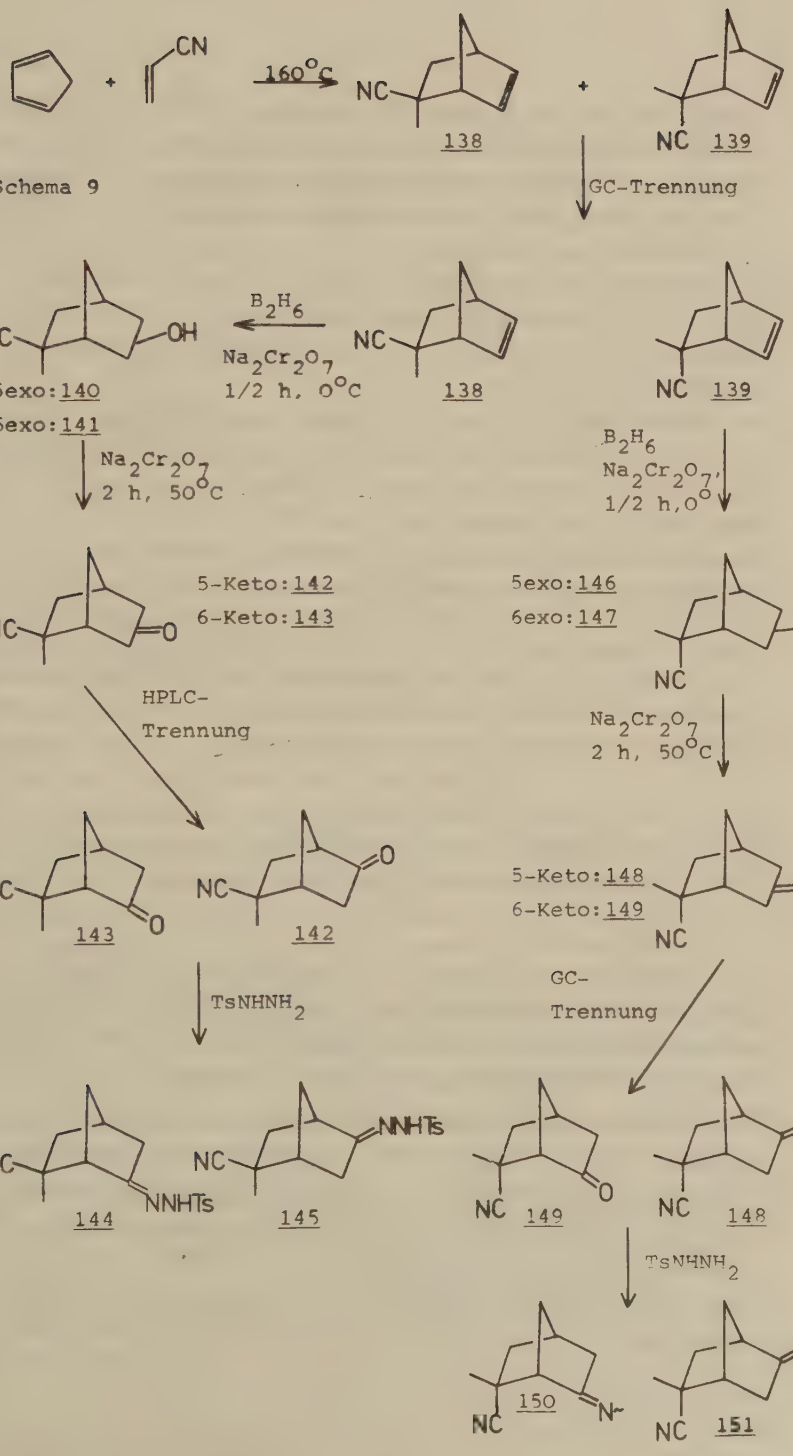
Die mögliche Beteiligung einer 6-endo-Carboxygruppe am Zerfall von Norbornyldiazoniumionen verdeckt das tatsächliche Verhalten der kationischen Zwischenstufen.
Eine solche Beteiligung ist von allen Substituenten zu erwarten, die freie Elektronenpaare in geometrisch günstiger Anordnung zur Verfügung stellen können. Dazu zählen neben den Carboxygruppen auch die Halogenide und OR.
Abweichendes Verhalten dürfte dagegen von einer Nitrilgruppe als 6-Substituent zu erwarten sein. Zwar könnte der Stickstoff ein freies Elektronenpaar zur Beteiligung beitragen, jedoch wird dies durch lineare Struktur der Nitrilgruppe verhindert.

Der erheblich stärkere Akzeptor-Charakter der Nitrilgruppen gegenüber Carboxy führt vermutlich zu einem instabileren Kation. Eine α-Methylgruppe kann diesem Effekt entgegenwirken und Nebenreaktionen wie Eliminierung zum Tricyclus verhindern.
Entsprechend war die Zersetzung der 6-Cyan-6-methyltosylhydrazone 144 und 150 von Interesse. Ein Vergleich mit der Zersetzung der 5-Isomeren 145 und 151 konnte auch hier den Effekt auf ein entfernteres Kation zeigen.

3.4.1. Synthese der Tosylhydrazone 144, 145, 150 und 151

Der Syntheseweg ist in Schema 9 zusammengestellt.

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Methacrylsäurenitril und Cyclopentadien [76-79] führte zu den 2-Methylbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbonitrilen 138 und 139. Nach GC-Trennung der beiden Isomeren gelang eine Hydroborierung mit Diboran. Entgegen den Angaben von Brown [80] wurden dabei keinerlei Produkte gefunden, die auf eine Reduktion der Nitrilgruppe hinweisen.


CN
160°C
NC
138
NC 139
GC-Trennung
B2H6
Na2Cr2O7
1/2 h, 0°C
OH
5exo:140
6exo:141
Na2Cr2O7
2 h, 50°C
5-Keto:142
6-Keto:143
HPLC-
Trennung
5exo:146
6exo:147
Na2Cr2O7
2 h, 50°C
5-Keto:148
6-Keto:149
GC-
Trennung
143
142
TsNHNH2
NNHTs
144
145
149
148
150
151

Schema 9

Die Oxydation der Boralkylverbindungen erfolgte jedoch nicht wie bisher mit 30 % H_2O_2 in alkalischer Lösung, sondern in saurem Medium mit Natriumdichromat [81]. Oxydation in alkalischer Lösung hätte vermutlich zur Verseifung der Nitrilgruppen geführt.
Beschränkte man die Oxydationszeit auf eine halbe Stunde bei 0°C, so ließen sich neben den Ketonen die 5,6-exo-Alkohole 140 und 141 bzw. 146 und 147 in guter Ausbeute erhalten.
Oxydation über 2 h bei 50°C führte ausschließlich zu den 5,6-Ketonitrilen 142 und 143 bzw. 148 und 149. Die Trennung der isomeren Ketone 142 und 143 gelang mit Hilfe der HPLC, die von 148 und 149 mit Hilfe der GC.
Umsetzung mit p-Toluolsulfonylhydrazin überführte alle 4 Ketone glatt in die Tosylhydrazone 144, 145, 150 und 151.

Die Zuordnung der Ketone gelang mit Hilfe ihrer NMR-Spektren. Charakteristisch ist die Aufspaltung der Brückenkopfprotonen. Die Alkohole konnten zu den entsprechenden Ketonen oxydiert werden.

3.4.2. Belichtungen der Tosylhydrazone 5- und 6-Oxo-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile 144, 145, 150 und 151

Die Photolysen erfolgten in 0,2 n-Natronlauge. Nach 1 h Belichtungszeit konnten die Produkte durch Extraktion der alkalischen Lösung erhalten werden. Trotz des stark alkalischen Mediums wurden keine Verseifungsprodukte gefunden.

Die relativen Ausbeuten wurden durch Berechnung der Peakflächen nach der Formel Höhe x Halbwertsbreite bestimmt.

Absolutausbeuten konnten mangels eines geeigneten Standards und wegen der ungewöhnlich langen Retentionszeiten von bis zu 8 h nicht bestimmt werden.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt (Relativanteile):

Tabelle 7

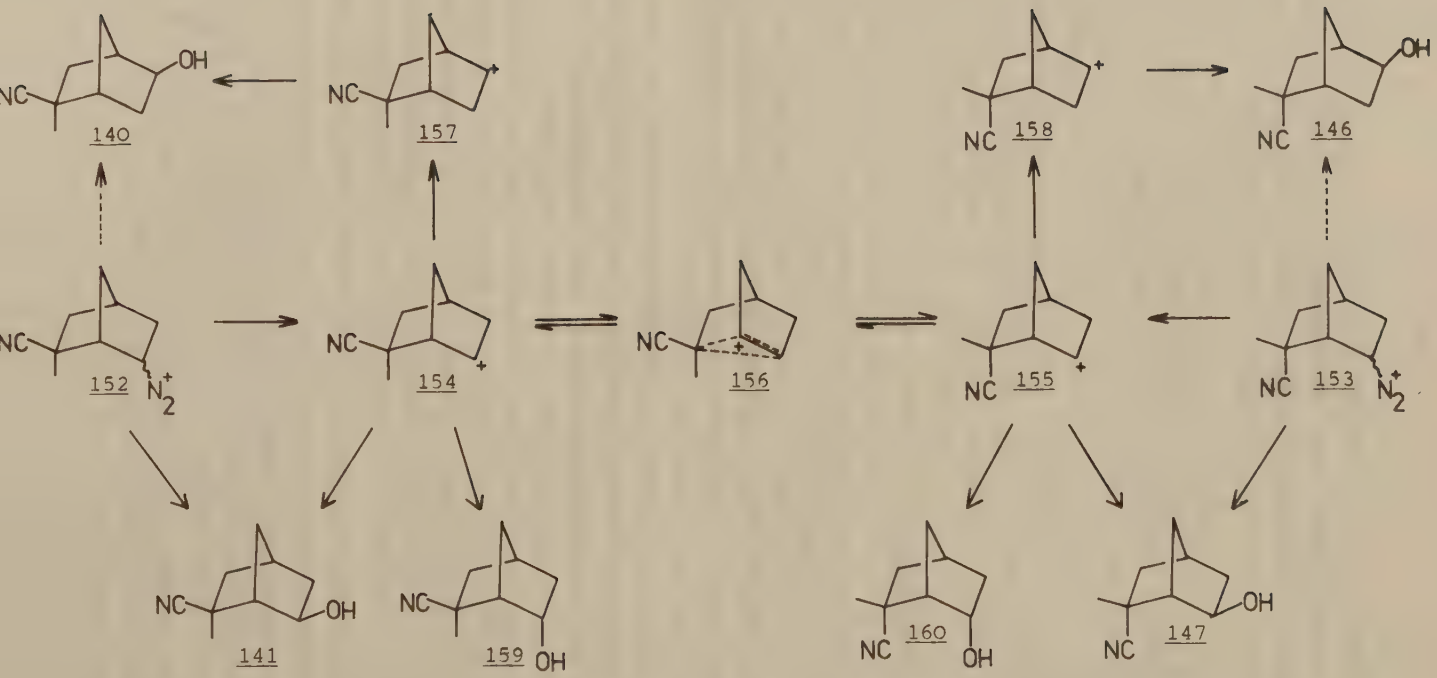
	Photolysen			
Produkte	144	150	145	151
147	9.9	89.8	-	-
146	15.4	5.3	46.8	55.0
141	51.2	1.2	-	-
140	20.4	3.7	47.2	43.7
159	3.1	-	-	-
160	-	-	-	-
164	-	-	6.0	-
165	-	-	-	1.3

3.4.3. Diskussion

Die Bildungsmöglichkeiten der Produkte sind in Schema 10 bzw. 11 zusammengefaßt.

Bereits der Einfluß von Carboxygruppen hatte bei der Zersetzung des 2,2-Diestertosylhydrazons 113 zu einem geringen Anteil an 3,2-H-Verschiebung geführt.
Mit einem noch stärkeren Akzeptorsubstituenten wie der Nitrilgruppe, deren Effekt durch die α-Methylgruppe vermutlich nur geringfügig geschwächt wird, sollte die Instabilität der Norbornylkationen noch deutlicher werden.
In diesem Sinne lieferten die Zersetzungen der Tosylhydrazone 144 und 150 weitaus höhere Anteile an 3,2-H-Verschiebungsprodukten. Die wirkliche Instabilität der Kationen 154 und 155 wird deutlich, wenn sie durch Wagner-Meerwein-Umlagerung entstehen. 154 und 155 zeigen dann jeweils einen erheblich höheren Anteil an 3,2-H-Verschiebung als an Direktsubstitution.
So entstehen nach Wagner-Meerwein-Umlagerung aus dem Kation 154 nur 1.2 % an 6-exo-Alkohol 141 gegenüber 3.7 % an 3,2-H-Verschiebungsprodukt 140. Analog bildet sich aus dem Kation 155 durch Direktsubstitution nur zu 10 % der 6-exo-Alkohol 147, während eine 3,2-H-Verschiebung zu 15 % an 5-exo-Alkohol 146 führt.

Schema 10



Unter den Produkten, die ohne Wagner-Meerwein-Umlagerung entstehen, ist der Anteil an 3,2-H-Verschiebung geringer: 20 % beim Zerfall des Diazoniumions 152 und 5 % beim Zerfall des Diazoniumions 153. Die Bildung der 6-exo-Alkohole 141 und 147 kann außer durch Substitution der Kationen aber auch durch S_N2-Reaktion der endo-Diazoniumionen erklärt werden.
Wie die nach Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildeten Produktverhältnisse zeigen, dürfte der Hauptanteil an 141 und 147 über eine S_N2-Reaktion der endo-Diazoniumionen gebildet werden.
Wie eingangs erwähnt, können durch starke Akzeptorgruppen Diazoniumionen ungewöhnlich stabil werden. So ist für den Zerfall des 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-diazoniumions [33] die Aktivierungsenergie zu 19 kcal/mol bestimmt worden.

Die beiden Trifluormethylgruppen würden das nach N_2-Abspaltung entstehende Kation so stark destabilisieren, daß selbst schwache Nucleophile wie $FSO_3^{\ominus}$ das Diazoniumion in einem S_N2-Schritt substituieren [33].

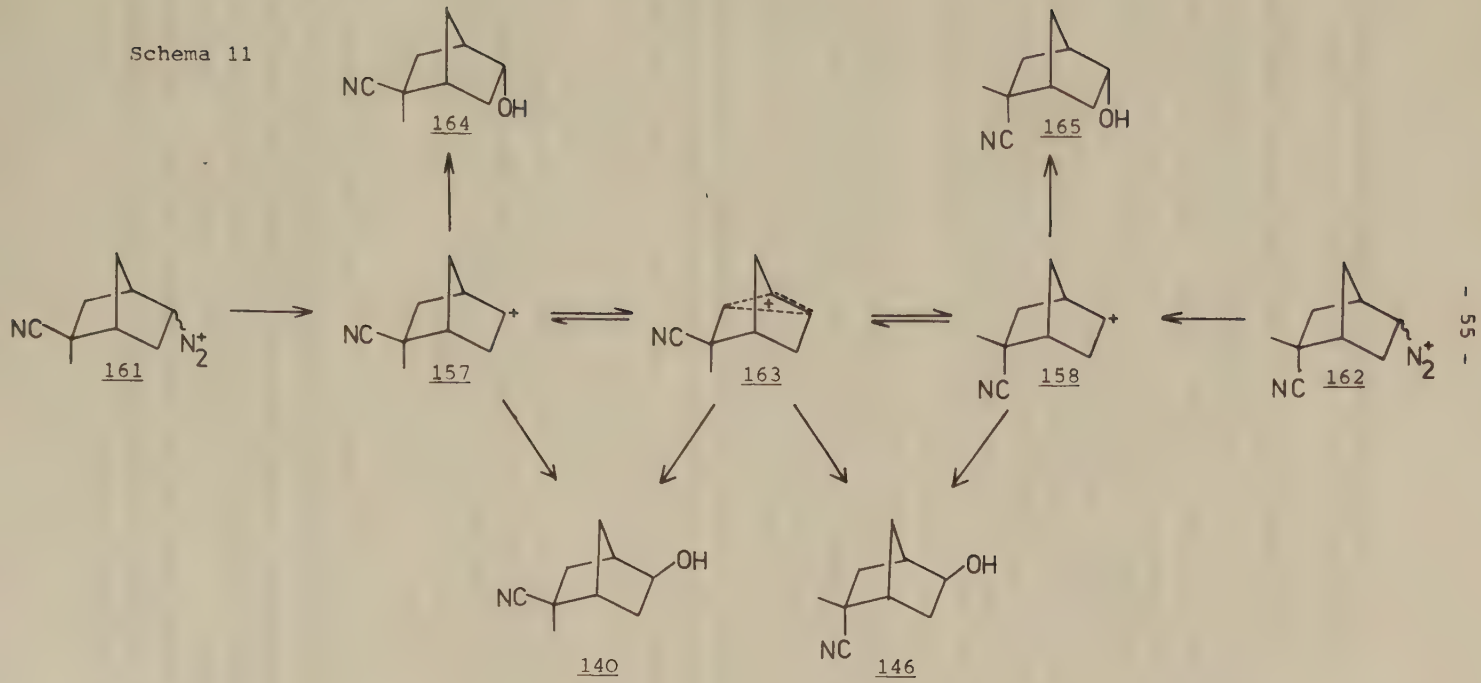
Analog kann eine S_N2-Substitution der endo-Diazoniumionen 152 und 153 der Instabilität der Kationen 154 und 155 zugeschrieben werden. Der unterschiedliche Anteil an 6-exo-Alkohol 141 (51 %) und 147 (90 %) dürfte kaum auf einen erheblichen Stabilitätsunterschied der beiden Kationen zurückzuführen sein, dazu zeigen die nach Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildeten Kationen eine zu ähnliche Produktverteilung.

Möglicherweise bildet sich aus 150 erheblich mehr endo-Diazoniumion 153 als aus 144. Der Grund dafür könnte im geringeren Raumbedarf der Nitrilgruppe gegenüber der Methylgruppe und der damit verbundenen sterischen Hinderung zu

suchen sein (vgl. Konformationsgleichgewichte entsprechend substituierter Cyclohexane unter 3.2.4.).

Die Bildung der 6-exo-Alkohole 141 und 147 aus einer verbrückten Zwischenstufe 156 erscheint angesichts der stark unterschiedlichen Produktverteilung aus 144 und 150 unwahrscheinlich.
Der Zerfall der 5-Cyan-5-methyl-norbornyldiazoniumionen 161 und 162 zeigt keinen Einfluß der Nitrilgruppe auf die Äquilibrierung der Kationen 157 und 158.
Der Zerfall der 5-exo-Cyanodiazoniumionen 161 führt zu gleichen Anteilen an 140 und 146. Der 5-exo-Alkohol 140 entsteht durch Direktsubstitution des primär gebildeten klassischen Kations 157, der 5-exo-Alkohol 146 dagegen durch Substitution nach Wagner-Meerwein-Umlagerung.
Beide Alkohole können auch durch einen gleichberechtigten Angriff an C1 und C2 einer verbrückten Zwischenstufe 163 gebildet werden.
Auch für den Zerfall der 5-endo-Cyanodiazoniumionen 162 wird mit 55 % Direktsubstitutions- und 44 % Umlagerungsanteil ein ähnliches Ergebnis wie beim Zerfall der 5,5-Biscarboxy-, 5,5-Dimethoxy- und 5,5-Dichlornorbornyldiazoniumionen erreicht.

Schema 11

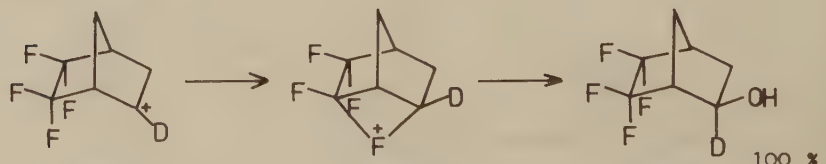

NC
OH
164
NC
OH
165
NC
N2+
161
NC
157
NC
163
NC
158
NC
N2+
162
OH
NC
140
OH
NC
146

3.5. Zerfall von 5,5- und 6,6-Biscyanonorbornyldiazoniumionen

Ähnlich dem Zerfall der 6,6-Biscarboxynorbornyldiazoniumionen 129 wird auch bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung des 6,6-Biscyanonorbornylkations eine enantiomere Zwischenstufe gebildet.
Im Unterschied zum Diester ist allerdings eine Beteiligung der endo-Nitrilgruppe auszuschließen.
Eine verbrückte Zwischenstufe sollte aufgrund des in Abschnitt 3.4. beobachteten destabilisierenden Effekts der Nitrilgruppe nicht zur Produktbildung beitragen. Eher dürfte ein noch höherer Anteil an 3,2-H-Verschiebung bzw. S_N2-Substitution auftreten.

Keine Möglichkeit zur Stabilisierung durch 3,2-H-Verschiebung hat dagegen ein 5,5,6,6-Tetracyanonorbornylkation ebenso wie das entsprechende Tetrafluornorbornylkation 187 [75], das ausschließlich den exo-Alkohol 189 liefert.

Allerdings kann hier das Fehlen jeglicher Umlagerungsanteile durch eine Beteiligung des endo-Fluorsubstituenten zustandekommen:



187 188 189 100 %

Nitril-Substituenten sollten dagegen die tatsächliche Umlagerungsneigung eines derartigen Kations zeigen bzw. die Destabilisierung in einem entsprechenden S_N2-Anteil ausdrücken.
In diesem Sinne sollten die Zersetzungen der 2,2-Dinitriltosylhydrazone 171 und 172 und das Tetranitriltosylhydrazon 178 untersucht werden.

3.5.1. Synthese der Tosylhydrazone 171 und 172
Versuch zur Darstellung des Ketotetranitrils 177

Der Syntheseweg ist in Schema 12 und 13 zusammengefaßt.

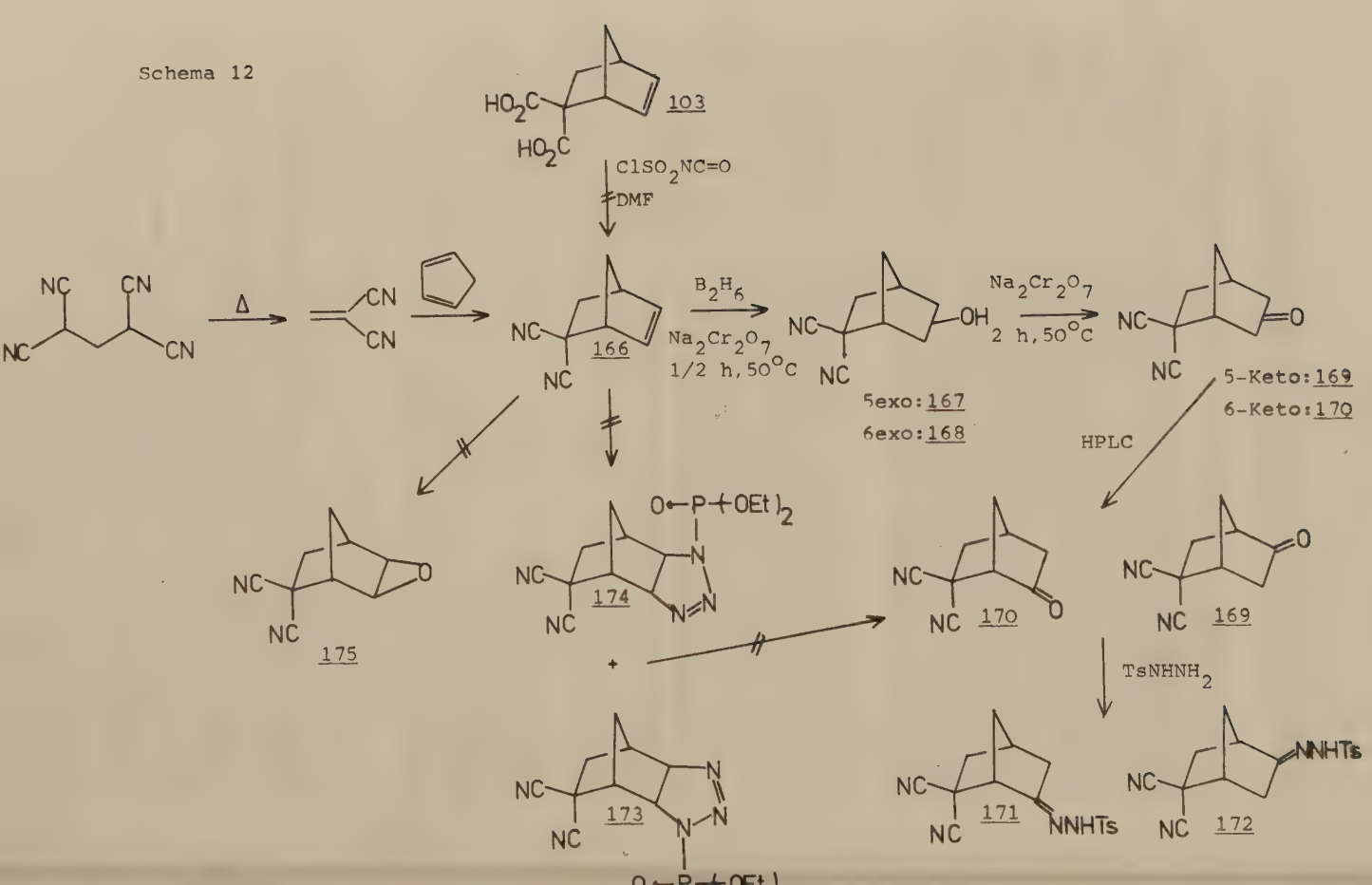
Bei Einwirkung von Chlorsulfonylisocyanat auf Carbonsäuren in DMF sollen in guter Ausbeute Nitrile erhalten werden [82,83]. Ein entsprechender Versuch, die bereits dargestellte Dicarbonsäure 103 in das Dinitril 166 zu überführen, scheiterte jedoch an der unvollständigen Umsetzung von 103 mit Chlorsulfonylisocyanat. Statt der zu erwartenden Menge wurde nur die Hälfte an CO_2 gebildet. Vermutlich reagierte dabei ausschließlich die exo-Carboxygruppe, während ein Angriff auf die endo-Carboxygruppe sterisch erschwert ist.

166 konnte jedoch aus einer Diels-Alder-Reaktion zwischen Methylenmalonsäuredinitril und Cyclopentadien erhalten werden [84]. Das Methylenmalonsäuredinitril entsteht bei der thermischen Zersetzung von 1,1,3,3-Tetracyanopropan [85] und ist nur unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in monomerer Form beständig. Bereits Spuren von Wasser führen zu einer raschen Polymerisation. Daher wurde das bei 350°C im Hochvakuum gebildete und unter diesen Bedingungen gasförmige Methylenmalondinitril direkt in Cyclopentadien eingeleitet.

Um einer Polymerisation entgegen zu wirken, wurde das Tetracyanopropan mit Phosphorpentoxid überschichtet und das gebildete Methylenmalondinitril durch ein mit P_2O_5 gefülltes Thermolyserohr geleitet. Trotz dieser Vorkehrungen konnte eine Ausbeute von 20 % nicht überschritten werden.

Das Dinitril 166 bildete nicht wie erwartet [86,87] mit O,O-Diethylphosphorylazid [88] die Triazoline 173 und 174, die durch Spaltung mit 10 % HCl zu den Ketonitrilen 169 und 170 hätten führen können.
Oxydation von 166 mit m-Chlorperbenzoesäure führte ebenfalls nicht zum entsprechenden Epoxid 175.

Schema 12


103
ClSO2NC=O
DMF
Δ
B2H6
Na2Cr2O7
1/2 h, 50°C
166
5exo:167
6exo:168
2 h, 50°C
5-Keto:169
6-Keto:170
HPLC
175
174
170
169
TsNHNH2
173
171
172
NNHTs

Die Ketonitrile 169 und 170 konnten dagegen durch Hydroborierung mit Diboran erhalten werden. Saure Oxydation der Boralkylverbindungen mit Natriumdichromat führte nach 1/2 h bei 0°C zum 6-exo-Alkohol 168 und zum 5-Ketonitril 169. Das 6-Ketonitril 170 wurde nur zu einem geringen Teil, der 5-exo-Alkohol 167 dagegen garnicht gebildet. Auch eine noch kürzere Oxydationszeit ergab kein 167. Offensichtlich verlief die Oxydation des 5-Isomeren derart rasch, daß selbst unter milden Bedingungen bereits der gesamte Alkohol zum Keton oxydiert wurde.

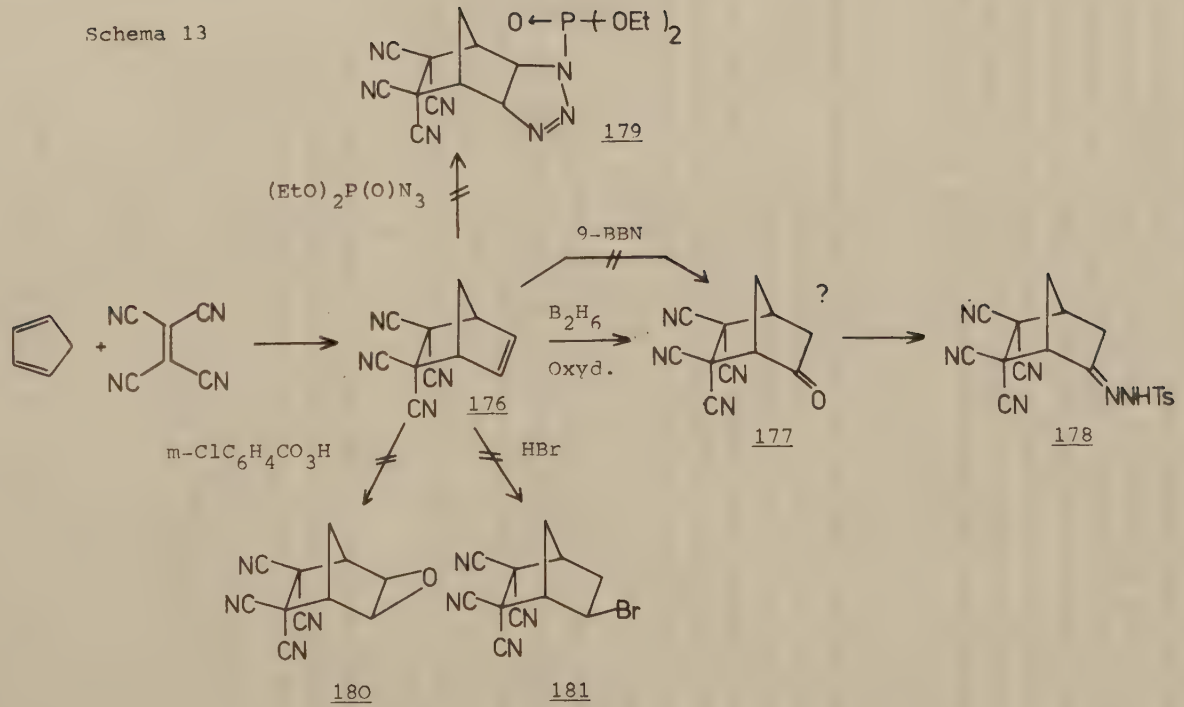
Oxydation über 2 h bei 50°C führte ausschließlich zu den beiden Ketonitrilen 169 und 170. Die nach HPLC-Trennung in reiner Form erhaltenen Ketone konnten glatt zu den Tosylhydrazonen 171 und 172 umgesetzt werden.
Die Zuordnung der Ketonitrile 169 und 170 erfolgte über die Aufspaltung der Brückenkopfprotonen im NMR-Spektrum. Der reine 6-exo-Alkohol 168 ergab bei Oxydation das 6-Ketonitril 170.

Schon bei dieser Synthese wurde der Effekt der starken Akzeptorsubstituenten deutlich. Durch die beiden Nitrilgruppen scheint die Doppelbindung bereits derart elektronenarm, daß eine 1,3-dipolare Addition zu den Triazolinen ebenso ausblieb wie die Oxydation mit m-Chlorperbenzoesäure zum Epoxid 175.

Noch inaktiver ist die Doppelbindung des Tetranitrils 176. 176 entsteht aus einer schnellen Diels-Alder-Reaktion zwischen Tetracyanoethylen und Cyclopentadien [89,90].

Auch hier führte weder eine 1,3-dipolare Addition von Diethylphosphorylazid zum Triazolin 179 noch gelang eine Oxydation zum Epoxid 180 [91].

Schema 13


O ← P + OEt)2
NC
NC
CN
CN
N
N=N
179
(EtO)2P(O)N3
9-BBN
B2H6
Oxyd.
?
NC
NC
CN
CN
O
177
NC
NC
CN
CN
NNHTs
178
176
m-ClC6H4CO3H
HBr
NC
NC
CN
CN
O
180
NC
NC
CN
CN
Br
181

Eine radikalische Addition von HBr/Azobisisobutyronitril mißlang ebenso wie eine Hydroborierung mit 9-BBN. Hydroborierung mit Diboran führte nach 12 h zu ca. 1 % eines Produktes, das nach Abtrennung im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1725 cm^{-1} zeigte. Die erhaltene Menge reichte jedoch zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

3.5.2. Belichtungen der Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrile 171 und 172

Die Photolyse beider Tosylhydrazone erfolgte in 0.2 n-Natronlauge. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der 4 entstandenen Produkte konnte lediglich der 6-exo-Alkohol 168 zu 3 % identifiziert werden. Oxydation der Photolysenlösung mit Natriumdichromat führte ebenfalls zu unbekannten Produkten. Aus 168 entstand erwartungsgemäß das 6-Ketonitril 170.

Bei Untersuchung der abgetrennten Produkte zeigte das IR-Spektrum die Verseifung einer Nitrigruppe zum Säureamid; das NMR-Spektrum enthielt Signale olefinischer Protonen.

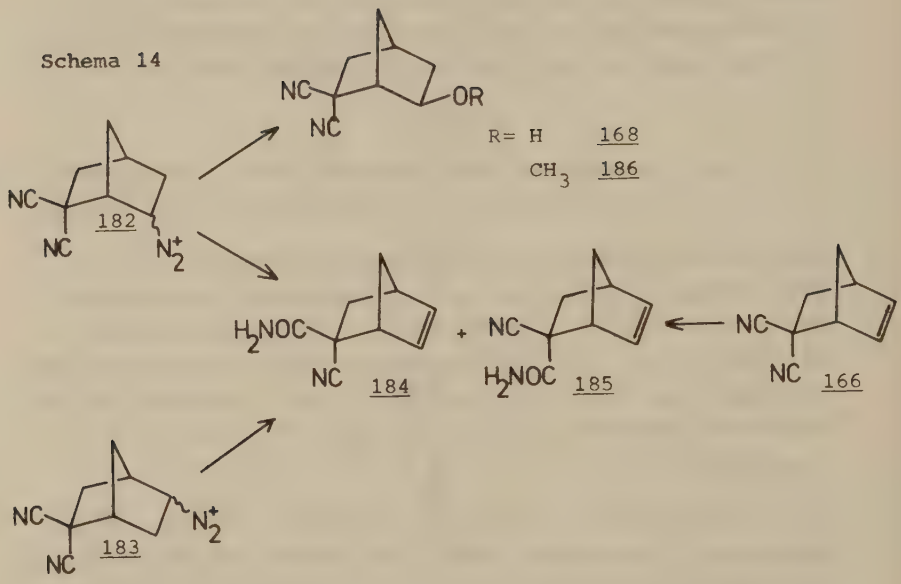
Die gleichen Produkte konnten aus dem Dinitril 166 in 0,2 n-Natronlauge/DME erhalten werden. Die Verseifung der exo-Nitrilgruppe führte zum exo-Amid 184, das als Hauptprodukt der Photolysen identifiziert wurde.
In kleinerer Menge entstand das endo-Amid 185, das ebenfalls in beiden Photolysen auftrat (Schema 14).

Tabelle 8

	Photolysen	
Produkte	171	172
unbekannt	4.0	10
184	83.0	60
185	10.0	30
168	3.0	-

Eine genauere Bestimmung der Produktanteile war aufgrund der unsymmetrischen Peakformen nicht möglich.

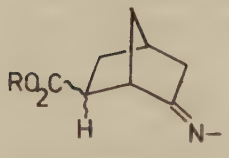
Schema 14



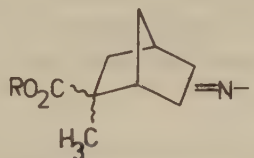
Bei einer Photolyse von 171 in ca. 0,1 n-Methylatlösung wurde der 6-exo-Ether 186 zu ca. 0.5 % gebildet. Die restlichen 99.5 % verteilten sich auf über 30 unbekannte Produkte.

4. Zusammenfassung

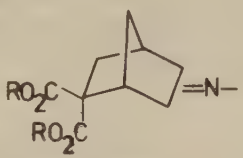
Es wurden folgende Tosylhydrazone synthetisiert und zur Erzeugung von Diazoniumionen photolytisch zersetzt:



31, 34, 37, 38

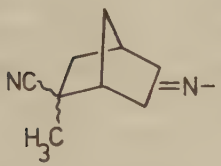


67, 72, 73, 75, 80, 81

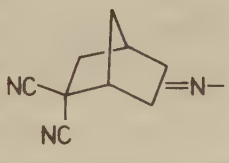


107, 112, 113

R= H, CH_3



144, 145, 150, 151



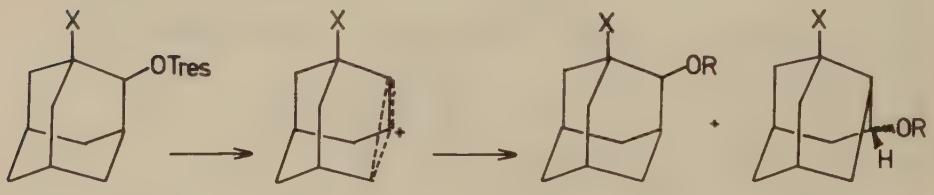
171, 172

Dabei zeigte sich für den Zerfall der 6-substituierten Diazoniumionen, daß die Bildung der Produkte in entscheidendem Maße von starken Akzeptorsubstituenten beeinflußt wurde.

Lediglich die 6-Methyl-6-carboxynorbornylkationen 84 und 85 zeigten aufgrund des durch die Methylgruppe abgeschwächten Effektes der Carboxygruppe Wagner-Meerwein-Umlagerung in beiden Richtungen, wenn auch keine vollständige Äquilibrierung.
Die 6-Carboxynorbornylkationen 42 und 43 wiesen deutliche Stabilitätsunterschiede auf. Während das endo-6-Carboxynorbornylkation 42 zusätzlich zur Lactonisierung durch Wagner-Meerwein-Umlagerung in 43 überging, zeigte das exo-6-Carboxynorbornylkation 43 keinerlei Umlagerungsneigung.

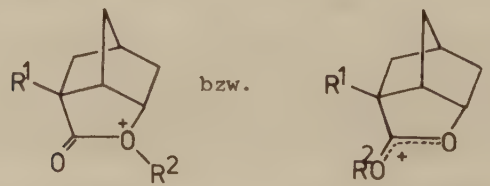
Das 6,6-Biscarboxynorbornylkation 117 stabilisierte sich bereits zu einem geringen Teil durch 3,2-H-Verschiebung,

die in den 6-Methyl-6-cyanonorbornylkationen 154 und 155 noch beträchtlich zunahm. Hier wurden die Kationen 154 und 155 derart instabil, daß S_N2-Substitution der Diazoniumionen überwog.
Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Solvolysen 1-substituierter 2-Adamantyltresylate[93], die für einen Carboxysubstituenten zu 6 % Umlagerung, für einen Nitrilsubstituenten zu 38 % Umlagerung führten:



X= CO_2CH_3 6 %
CN 38 %

Für die 6-endo-Carboxynorbornyldiazoniumionen ist eine Beteiligung der Carboxygruppe an der N_2-Abspaltung möglich, die zu einem Oxoniumion 121a führt:



87a 121a

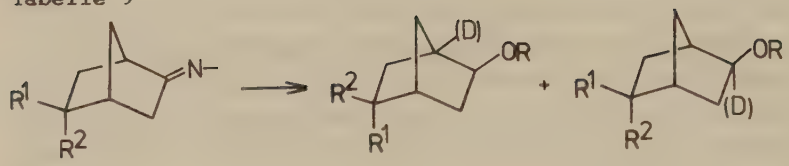
Als Produkte wurden jeweils hohe Anteile an Lacton gefunden. Substitution der α-Position zur endo-Carboxygruppe durch Methyl oder eine zweite Carboxygruppe begünstigt die Lactonbildung.

Die tatsächliche Reaktivität der Norbornylkationen wird durch eine solche Beteiligung der endo-Carboxygruppe verdeckt.
Für die 6-Cyan-6-methyl-norbornyldiazoniumionen ist die Beteiligung einer endo-Nitrilgruppe auszuschließen. Die Bildung instabiler Carbokationen wird hier zum Teil durch S_N2-Substitution und 3,2-H-Verschiebung umgangen. Jedoch beobachtet man auch Wagner-Meerwein-Umlagerung in beiden Richtungen (154 ⇄ 155).

Die Frage nach einer verbrückten Zwischenstufe kann nur für die 6-Methyl-6-carboxynorbornylkationen annähernd beantwortet werden. Die Bildung des Lactons 87 nach Wagner-Meerwein-Umlagerung setzt eine klassische Zwischenstufe 84 voraus. Aus einer verbrückten Form 86 sollte kein Lacton, sondern nur exo-Ether (89 und 90) gebildet werden. 86 kann daher nur eine untergeordnete Rolle spielen.
Ebenfalls auszuschließen war eine verbrückte Zwischenstufe 119 beim Zerfall der 6,6-Biscarboxynorbornyldiazoniumionen 116. Das Fehlen jeglicher Produktanteile mit D-Markierung an C1 ließ daran keinen Zweifel. Allerdings ist auch das Auftreten offener Kationen fraglich, da alle Produkte direkt aus den Diazoniumionen 116 entstehen können.
Bei den 6-Cyan-6-methyl-norbornylkationen spricht der hohe Anteil an 3,2-H-Verschiebung gegen eine verbrückte Zwischenstufe 156.

Ein völlig anderes Bild zeigte sich beim Zerfall der 5-substituierten Diazoniumionen. Alle Kationen wiesen hohe Umlagerungsanteile auf, die sogar bis zu einer Gleichverteilung beim Zerfall der 5-exo-Cyan-5-endo-methyl-norbornyldiazoniumionen 161 in Wasser führten.
Ein Einfluß polarer Gruppen in 5-Stellung auf das 2-Norbornylkation ist daher nicht festzustellen. Diese Ergebnisse lassen sich vergleichen mit den bereits bekannten Zersetzungen der 5,5-Dichlor- und 5,5-Dimethoxytosylhydrazone 136:

Tabelle 9



$R_1=CH_3$, $R_2=CO_2CH_3$	30.7	57.4	in $CH_3O^{\ominus}$
$R_1=CO_2CH_3$, $R_2=CH_3$	25.7	39.7	in $CH_3O^{\ominus}$
$R_1=R_2=CO_2CH_3$	22.1	67.2	in $CH_3O^{\ominus}$
$R_1=R_2=CO_2^{\ominus}$	38.4	50.9	in NaOD
$R_1=CH_3$, $R_2=CN$	43.7	55.0	in NaOH
$R_1=CN$, $R_2=CH_3$	46.8	47.2	in NaOH
$R_1=R_2=CH_3O$	42.0	58.0	in NaOD
$R_1=R_2=Cl$	44.0	56.0	in NaOD

In dieser Reihe sind elektronenziehende (CO_2R, CN, Cl) wie elektronenliefernde (CH_3O) Substituenten vertreten. Trotzdem zeigen alle Reaktionen ähnliche Produktverteilungen. Deutliche Unterschiede lassen sich nur bei Photolysen in Methylat/Methanol beobachten. Das stärker nucleophile Solvens führt gegenüber NaOH zu einem geringeren Umlagerungsanteil. Dieser Effekt wird auch bei unsubstituierten Norbornyldiazoniumionen beobachtet [75].

Nach eingangs erwähnten theoretischen Berechnungen der Substituenteneinflüsse auf Carbokationen, soll der induktive Effekt pro CH_2-Einheit nur um ein Drittel abgeschwächt werden [26]. Ein deutlicher Einfluß von 5-Substituenten auf die Solvolysegeschwindigkeit hat diese Berechnungen zwar bestätigt, die Umlagerungstendenz und Produktbildung der Kationen zeigt diesen Einfluß jedoch nicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Geräte und Betriebsbedingungen

5.1. Gaschromatographie

5.1.1. Analytische Gaschromatographie

Geräte : Perkin-Elmer F-20 und F-22, Sichromat 1
Trägergas : Stickstoff, Eingangsdruck 0.5-2.0 bar
Wasserstoff, Eingangsdruck 0.6-1.0 bar
Durchfluß : ca. 1 ml/min (N_2), Totzeit ca. 20 sec. (H_2)
Detektor : Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulentemp. : angegeben bei den jeweiligen Trennungen
Injektortemp. : 20-100°C über der Säulentemperatur
Säulen : Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0.23-0.28 mm
OV 101: 38 m, 85 m
Marlophen 814: 20 m, 40 m, 50 m
Sp 1000: 10 m, 95 m
1,2,3-Tris(2-cyanoethoxy)propan: 7 m, 10 m, 20 m, 40 m

Auswertung der Chromatogramme:

Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben und nach präparativer Abtrennung durch Spektren.
Die Retentionszeiten wurden gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum. Die relativen Produktausbeuten wurden durch die Peakflächen bestimmt, die entweder durch die Näherungsformel F= Höhe x Halbwertsbreite berechnet oder durch folgende elektronische Integratoren ermittelt wurden:

- Hewlett Packard HP 3370/1 B
- Infotronics CRS 208
- Perkin-Elmer Minigrator M-2
- Dialog 308 Computing Integrator
- Varian Aerograph Model 485

Die Absolutausbeuten wurden bestimmt durch Vergleich der Peakflächen der gefundenen Produkte mit der Fläche eines Standards, der vor der Aufarbeitung zugefügt wurde und dessen Menge genau bekannt war. Bei Verwendung nichtisomerer Standardsubstanzen wurden die Ergebnisse durch Eichfaktoren korrigiert.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie

Geräte : Varian Aerograph 90-P und 920,
Hupe + Busch APG 402

Trägergas : Helium

Durchfluß : jeweils bei den Trennungen angegeben

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) für 90-P und 920,
Flammenionisationsdetektor (FID) für Hupe + Busch

Säulentemp. : jeweils bei den Trennungen angegeben

Detektortemp. : 20-40°C über Säulentemperatur

Injektortemp. : 20-40°C über Säulentemperatur

Säulen : gepackte Glas- oder Stahlsäulen, Ø 6 oder 8 mm

a) Stahlsäulen: 2 m Carbowax, Ø 40 mm für Hupe + Busch

b) Glassäulen : Marlophen 814: 1.0 m, 1.8 m, 2.5 m, 2.9 m
Carbowax: 0.5 m, 2.0 m
Fluorsiliconöl QF_1: 1.0 m, 6.0 m
Siliconöl SE52: 6.0 m

Die Retentionszeiten sind angegeben in min, von der Einspritzung bis zum Peakmaximum.

5.2. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpe	:	LDC Laboratory Data Control (Milton Roy) Constametric I und II
Einspritzsystem	:	Rheodine
Detektor	:	a) Waters Differentialrefraktometer R 401 b) LDC Spectromonitor III
Säulen	:	Länge 25 cm, Durchmesser 1.5 cm
Material	:	a) Si 60 Polygosil 60-5 b) RP C-18 60-10 (Macherey + Nagel)

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden vorgereinigt.

5.3. Analytische Untersuchungen

5.3.1. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer 257 Gitterspektrophotometer (4000-625 cm^{-1})

Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten in Reinsubstanz gemessen. Feststoffe wurden in 0,1 m-Lösungen oder mit KBr als Preßling aufgenommen.

5.3.2. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Geräte: Varian F60 und Varian A-60D	60 MHz
Bruker HFX-90 und WM-90	90 MHz
Bruker WM-250	250 MHz

Das jeweils verwendete Lösungsmittel ist bei den einzelnen Spektren angegeben. Als innerer Standard wurde im allgemeinen Tetramethylsilan (TMS) zugegeben.
Die chemischen Verschiebungen sind in δ-Werten, bezogen auf TMS, angegeben. Dabei wurde die Form der Signale durch folgende Abkürzungen beschrieben:

S Singulett
d Dublett
t Triplett
q Quartett
m Multiplett
Komplex wenn mehrere Signale überlagert sind

Bei Substanzen, die ausschließlich durch NMR-Daten identifiziert werden konnten, sind die Spektren abgebildet.

5.3.3. Schmelzpunktbestimmung (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Glasapparatefabrik Flawil bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.3.4. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz in Kronach ausgeführt.

5.4. Photolysen

Die photolytische Zersetzung der Tosylhydrazone erfolgte mit einer gekühlten Quarzlampe TQ (150 Watt, Quarzlampengesellschaft Hanau). Die zu belichtende Lösung wurde in einem 5 cm hohen und 50 ml fassenden Quarzringgefäß über die Lampe geschoben. Lampe und Belichtungsgefäß wurden in einem Thermostaten auf 20°C gekühlt.

5.5. Thermolyse

Die Spaltung des 1,1,3,3-Tetracyanopropans erfolgte mit Hilfe eines Thermolyseofens der Firma W.C.Haereus Hanau, Typ B 1.8/25, 50 Hz, 10.7 A, 1200°C.

5.6. Hydroborierungen

Die häufig angewandten Hydroborierungen wurden nach folgender allgemeinen Vorschrift durchgeführt:

10 mmol Olefin wurden in 100 ml trockenem Ether gelöst und im Eisbad gekühlt. Zu 30 mmol Natriumborhydrid, gelöst in 50 ml trockenem Diglyme , wurden 30 mmol BF_3-Etherat in 5 ml trockenem Diglyme getropft und das gebildete Diboran im Stickstoffstrom in die Etherlösung eingeleitet. Die Tropfgeschwindigkeit betrug dabei ca. 0.1 ml/min.
Nach beendeter Zugabe wurde die Etherlösung 1 h bei 0°C gerührt. Der Umsatz wurde als vollständig angesehen, wenn nach 1 h noch freies Diboran in der Lösung vorlag. Dazu wurde eine kleine Menge der Etherlösung mit Wasser versetzt. Ein Aufschäumen der Lösung zeigte die Bildung von Borsäure und damit noch freies Diboran an. Dann wurde die restliche Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die Boralkylverbindung oxydiert.

a) Im Falle der Ester erfolgte die Oxydation unter Kühlung durch Zugabe von 10 ml 3 m-NaOH-Lösung und 8 ml 30 %iger H_2O_2-Lösung. Es wurde 2 h bei 0°C gerührt und anschließend mit Kochsalz gesättigt.
Die Etherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen zur Entfernung des überschüssigen H_2O_2 mehrmals mit gesättigter Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung gewaschen. Die Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.
Die erhaltenen Alkohole wurden gaschromatographisch untersucht.

Die Oxydation der Alkohole zu den Ketonen erfolgte nach einer Methode von Beckmann [50].
Dazu wurde eine kalte Lösung von 26.67 g Chromtrioxid [94], 23.0 ml konz.Schwefelsäure und 40.0 ml H_2O auf 100 ml aufgefüllt. Die zu oxydierende Lösung wurde in dem Maße mit der Chromatlösung versetzt, wie das Reagenz verbraucht wurde.

b) Im Falle der Nitrile erfolgte die Oxydation mit Natriumdichromatlösung [81] direkt zu den Ketonen.

Dazu wurden 11.0 g Natriumdichromat ($x2H_2O$) (36.9 mmol) und 8.25 ml 96 %iger Schwefelsäure (147.4 mmol) in Wasser gelöst und zu einem Gesamtvolumen von 45 ml aufgefüllt.

10 ml dieser Lösung wurden zu der auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionslösung getropft und das Gemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt (ca. 50°C).
Dann wurde die Etherphase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.
Das analytische GC zeigte im allgemeinen die vollständige Oxydation zu den Ketonen an.
Zur Darstellung der Alkohole wurde der gleiche Anteil an Chromatlösung unter Kühlung (0°C) zugetropft und die Reaktionsmischung 1/2 h bei 0°C gerührt.
Dann wurde wie oben aufgearbeitet. Das analytische GC zeigte dann im allgemeinen ca. 60 % Alkoholanteil und ca. 40 % Ketonanteil. Es wurden bei diesem Verfahren keine Produkte gefunden, die auf eine Reduktion oder Verseifung der Nitrilgruppen hinweisen.

5.7. Diazomethan

Die Darstellung des Diazomethans und des dazu notwendigen N-Nitrosomethylharnstoffs erfolgte nach einer Vorschrift des Organikums [49].

6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

6.1. Tosylhydrazone der 6-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäuremethylester 34 und 38

6.1.1. 6-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 32
6-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 33

Zur Darstellung der isomeren Ketoester siehe Diplomarbeit [39] S. 32-34.

Die präparative Trennung erfolgte auf 2.9 m Marlophen, 170°C, Durchfluß 110 ml/min.
analytisches GC: 50 m Marlophen, 150°C

21.9 min 33 100 % rein
24.4 min 32 100 % rein

6.1.2. Tosylhydrazon des 6-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 34

1.1 g p-Toluolsulfonylhydrazin (5.95 mmol) wurden unter geringer Erwärmung in 15 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und mit 1.0 g endo-Ester 32 (5.95 mmol) versetzt.
Es wurde ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt und das entstandene Tosylhydrazon abfiltriert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus EtOH/H_2O und Trocknen über P_2O_5 (60°C, Vakuum):
Ausbeute: 1.03 g Tosylhydrazon 34 (3.06 mmol, 51.5 % d.Th.)
Smp.: 165-166.5°C

IR (KBr)
3480, 3210, 2970, 1730, 1670, 1600, 1440, 1405, 1355, 1330, 1305, 1250, 1200, 1185, 1160, 1090, 1010, 920, 820, 765, 740, 675 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{20}N_2O_4S$ (336.40 g/mol)

	ber.	gef.
% C	57.13	56.05
% H	5.99	6.01
% N	8.32	8.32

6.1.3. Tosylhydrazon des 6-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 38

487 mg p-Toluolsulfonylhydrazin (2.6 mmol) wurden in ca. 10 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und mit 440 mg exo-Ester 33 (2.6 mmol) versetzt.
Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das entstandene Tosylhydrazon abfiltriert und aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Nach Trocknen über P_2O_5 (60°C, Vakuum):
Ausbeute: 570 mg Tosylhydrazon 38 (1.69 mmol, 64.8 % d.Th.)
Smp.: 174-175°C

IR (KBr)
3210, 2950, 1725, 1595, 1405, 1335, 1290, 1280, 1170, 1090, 1030, 920, 815, 740, 660 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{20}N_2O_4S$ (336.40 g/mol)

	ber.	gef.
% C	57.13	56.09
% H	5.99	5.98
% N	8.32	8.27

6.2. Photolysen der Tosylhydrazone 34 und 38

Zur Photolyse wurden die Tosylhydrazone in Methanol-Methylatlösung gelöst und belichtet.
Danach wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand in wenig 2 n-Schwefelsäure aufgenommen. Es wurde mit Ether mehrfach extrahiert, die Etherphasen über

Magnesiumsulfat getrocknet und zur Veresterung verseifter Esteranteile mit Diazomethan versetzt.
Die gaschromatographische Untersuchung erfolgte auf:

85 m OV 101, 120°C
30 m Marlophen, 130°C

Zur Bestimmung der Absolutausbeuten wurden die Photolyselösungen vor der Aufarbeitung mit Norbornylessigsäuremethylester als Standard versetzt.
Die Ausbeuten der Olefine wurden mit dem Faktor 1,3 und die Ausbeuten der Ether und des Lactons mit dem Faktor 1,5 multipliziert.
Die Faktoren wurden aus den entsprechenden Eichlösungen erhalten (siehe Diplomarbeit [39] S.50).

6.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxobicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 34

Ansatz: 146.3 mg Tosylhydrazon 34 (0.44 mmol)
in 15 ml Methanol/Methylatlösung (20 mg Na ~1 mmol)
Belichtung: 1 1/2 h, 20°C

Vor der Aufarbeitung wurden 9.5 mg (0.056 mmol) Norbornylessigsäuremethylester als Standard zugegeben und die Absolutausbeute bestimmt:

85 m OV 101, 120°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
55	0.6	0.9	16.4
54	1.9	3.0	16.7
51	1.8	2.8	19.0
52	1.0	1.7	26.3
53	Spuren		27.1
47	5.4	8.6	29.0
12	27.7	44.2	30.3
50	1.6	2.6	31.2
48	22.0	35.1	32.5
49	0.6	1.2	33.8

Absolutausbeute: 62.6 %

Ein Produkt bei t_R= 41.3 min erwies sich als Toluolsulfinsäuremethylester.

6.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxobicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 38

Ansatz: 141.5 mg Tosylhydrazon 38 (0.42 mmol)
in 15 ml Methanol/Methylatlösung (20 mg Na ~ 1 mmol)
Belichtung: 1 1/2 h, 20°C

Vor der Aufarbeitung wurden 13.8 mg (0.082 mmol) Standard zugegeben und die Absolutausbeute bestimmt.

85 m OV 101, 120°C

Produkte	Ges %	rel %	t_r (min)
55	5.1	6.4	16.4
54	Spuren		16.7
51	11.0	13.9	19.0
52	Spuren		26.3
53	Spuren		27.1
47	2.1	2.7	29.0
50	8.6	10.8	31.2
48	52.5	66.2	32.5

Absolutausbeute: 79.3 %

7. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

7.1. Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-2-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-carbonsäuren und ihrer Methylester 67, 72, 73, 75, 80 und 81

7.1.1. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester 60 und 61

Die isomeren 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester 60 und 61 wurden aus Methylmethacrylat und Cyclopentadien nach einer Vorschrift von Malinovskii et al.[57] dargestellt.

Ansatz: 200.2 g Methylmethacrylat (2.0 mol)

Bei der anschließenden Destillation wurden 83.3 g Methylmethacrylat (0.83 mol) zurückerhalten.

Ausbeute: 166.5 g 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester 60 und 61 (1.0 mol, 50 % d.Th.)

Kp_{14}: 76-82°C Lit.[57] Kp_{18}: 89-91°C
Lit.[59] Kp_{34}: 51-55°C

IR (Film) exo,endo-Gemisch
3060, 2960, 2870, 2840, 1730, 1450, 1430, 1370, 1340, 1335, 1300, 1265, 1220, 1170, 1110, 1020, 990, 910, 820, 760, 730, 680 cm^{-1}

analytisches GC: 85 m OV 101, 130°C

endo-Ester 60	16.5 min	31.7 %
exo-Ester 61	16.7 min	68.3 %

Insgesamt wurden ca. 600 g Estergemisch hergestellt.

7.1.2. 6-endo-Hydroxy-5-exo-jod-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäure-γ-lacton 64

Die Bildung des Jodlactons 64 erfolgte nach einer allgemeinen Vorschrift von van Tamelen und Shamma[60].

Dazu wurden die unter 7.1.1. erhaltenen isomeren Ester 60 und 61 (166.5 g) zunächst mit Natronlauge verseift (120 g NaOH, 400 ml H_2O, 500 ml Methanol, 2 Tage bei 60°C).

Ausbeute: 91.3 g Säuregemisch 62 und 63 (0.6 mol)

Das Säuregemisch wurde ohne weitere Reinigung in 1.8 l 1 n-Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst und tropfenweise mit einer Jodlösung versetzt, die 60 g Jod (0.24 mol) in 100 ml gesättigter Kaliumjodidlösung enthielt. Da das zugetropfte Jod sofort abreagierte, wurde solange mit Jodlösung versetzt, bis eine anhaltende Rotfärbung durch freies Jod den vollständigen Umsatz der endo-Säure anzeigte.
Es wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, die wässrige Lösung mit Ether extrahiert und die Etherphasen mehrmals mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether am Rotavapor abgezogen.

Ausbeute: 35.9 g Jodlacton 64 (0.29 mol, 68 % d.Th., 85 % d.Lit.)

Smp.: 82-83°C Lit.[61]: 83-86°C
Lit.[62]: 84.5-85.5°C

Da der Schmelzpunkt des Rohproduktes mit den Literaturwerten bereits gut übereinstimmte, wurde auf eine Umkristallisation verzichtet.

IR (KBr)
2960, 2940, 2860, 1770, 1470, 1455, 1445, 1395, 1385, 1350, 1325, 1310, 1290, 1270, 1260, 1245, 1240, 1210, 1190, 1160, 1150, 1120, 1080, 1040, 1000, 980, 955, 945, 930, 920, 895, 880, 860, 830, 780, 755, 745, 660, 640 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum des Jodlactons ist bei Moriarty et al.[63] ausführlich beschrieben.

Die wässrige Phase der Jodlactontrennung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden mit gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lösung und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der hellrote

feste Rückstand kristallisierte aus Acetonitril in farblosen Prismen.

Ausbeute: 53.4 g 2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonsäure 62 (0.35 mol, 85.6 % d.Th.)

Smp.: 78-80°C Lit.[64]: 85-86°C
Lit.[61]: 79-81°C

Die gaschromatographische Untersuchung des Methylesters (85 m OV 101, 130°C) ergab eine Übereinstimmung mit dem Diels-Alder-Addukt der Ret.Zeit 16.7 min.

IR (KBr)
2980, 1690, 1460, 1400, 1375, 1340, 1310, 1290, 1275, 1260, 1250, 1220, 1210, 1180, 1140, 1120, 1080, 1020, 980, 950, 910, 860, 820, 790, 750, 740, 735, 715, 680 cm^{-1}

Aus mehreren Ansätzen wurden insgesamt 176.4 g Jodlacton und ca. 250 g exo-Säure erhalten.

7.1.3. 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure 65

Die Darstellung von 65 folgte einer Vorschrift von Meek und Trapp [61].

Ansatz: 79.5 g Jodlacton 64 (0.29 mol)

Es wurde ein rotbraunes Öl erhalten, das aus Toluol in farblosen Nadeln kristallisierte.

Ausbeute: 35.1 g Ketosäure 65 (0.21 mol, 72 % d.Th., 98.6 % d.Lit.)

Smp.: 131°C Lit.[61,62,48]: 129-130°C

Analytisches GC nach Veresterung mit Diazomethan (85 m OV 101, 130°C) zeigte ein Produkt bei 61.5 min.

Das IR stimmte mit den Literaturangaben überein (DMS-Kartei No. 7157).

Meek und Trapp [61] deuteten das Vorliegen einer OH-Bande durch intra- oder intermolekulare Addition von CO_2H an die Carbonylgruppe und bezeichneten die "Ketosäure" aufgrund einer positiven Perjodatreaktion irrtümlich als "2,6-Lacton der 2-exo-Methyl-5,6-endo-dihydroxybicyclo[2.2.1]-heptan-carbonsäure (2-endo)".
Die NMR-Untersuchungen von Ryono und Loudon [59] zeigten ein Signal bei $\delta = 5.0$ für eine OH-Gruppe einer "pseudo-Säure"-Struktur.
Vergleiche mit dem Natriumsalz [48] von 65 bewiesen eindeutig die Struktur 66.

7.1.4. Tosylhydrazon der 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäure 67

a) 37.2 g p-Toluolsulfonylhydrazin (0.202 mol) wurden in 250 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und mit 34.0 g Ketosäure 65/66 (0.202 mol) versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und zusätzlich auf dem Wasserbad eine halbe Stunde auf 50°C erwärmt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute (roh): 50.0 g (0.149 mol, 73.6 % d.Th.)

Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

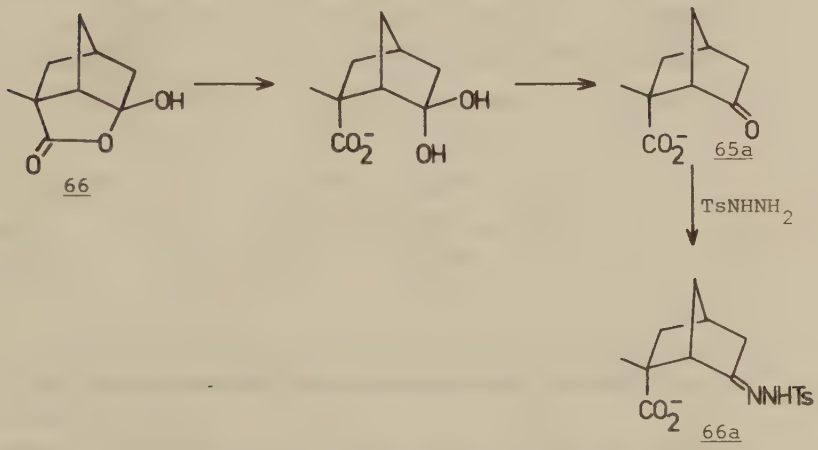
Smp.: 156°C (Zers.)

Das IR-Spektrum zeigte bei 3300 und 3230 cm^{-1} 2 scharfe NH-Schwingungen, wie sie für NH_2-Gruppen typisch sind. p-Toluolsulfonylhydrazin weist in diesem Bereich 2 scharfe Banden bei 3380 und 3260 cm^{-1} auf. Ein unvollständiger Umsatz war durch die verschobene Bandenlage auszuschließen.

Die Carbonylbande trat bei 1765 cm^{-1} auf (Lactol 66 1730 cm^{-1}).

Es konnte daher davon ausgegangen werden, daß die OH-Gruppe der Lactolform durch die Hydrazidgruppe substituiert wurde.

b) 500 mg Ketosäure 65/66 (3.0 mmol) wurden in 10 ml Pyridin gelöst und mit 553.4 mg p-Toluolsulfonylhydrazin (3.0 mmol) 24 h bei Raumtemperatur gerührt.
Das Pyridin wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand ohne Reinigung IR-spektroskopisch untersucht:
Im Bereich von 3300 cm^{-1} zeigte sich eine breite Bande, die bisher nicht beobachtet worden war.



Für eine Umsetzung mit dem Tosylhydrazid sprach die Verschiebung der Carbonylbande von 1730 nach 1760 cm^{-1}.
Mit dem IR-Spektrum des Na-Salzes der Ketosäure 65 [48] bestand keine Übereinstimmung.

Der untersuchte Rückstand wurde in Ether aufgenommen und die Etherphase zur Entfernung des Pyridins einmal mit 10 %iger Salzsäure und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde aus $EtOH/H_2O$ umkristallisiert.

Das IR-Spektrum war mit dem des unter a) erhaltenen Produktes identisch.
Analoge Ergebnisse wurden bei Umsetzungen in NaOH- und $NaHCO_3$-Lösung anstelle von Pyridin erhalten.

IR (KBr)
3300, 3230, 3040, 2980, 2860, 1760, 1600, 1530, 1495, 1450, 1430, 1380, 1320, 1310, 1300, 1275, 1260, 1230, 1190, 1170, 1160, 1110, 1095, 1020, 1000, 965, 950, 925, 865, 835, 820, 800, 790, 750, 710, 685 cm^{-1}

Smp.: 156°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{16}H_{20}N_2O_4S$ (336.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	57.13	57.19
% H	5.99	5.97
% N	8.33	8.35

7.1.5. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 68 und 69

Die aus der Jodlactontrennung (7.1.2.) erhaltene 2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonsäure 62 wurde mit Diazomethan verestert und in der üblichen Weise (5.6.) hydroboriert.

Ansatz: 10.0 g 2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonsäuremethylester 61 (60 mmol)

Die Boralkylverbindungen wurden mit 30 % H_2O_2/3 m-NaOH oxydiert.

Ausbeute: 10.4 g 5- und 6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 68 und 69 (56.4 mmol, 94 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	95 m SP 1000 150°C	50 m Marlophen 130°C	85 m OV 101 130°C	Anteil
5,6-Alkohole	223 min 227 min	38.2 min	35.2 min 35.4 min	ca.2:1
	Antrennung	keine Trennung	Antrennung	

7.1.6. 5- und 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 70 und 71

Die Hydroxyester wurden nach einer Methode von Beckmann [50] oxydiert.
8.0 g (43 mmol) des Alkoholgemisches 68 und 69 wurden in 100 ml Aceton gelöst und unter Rühren und Kühlen im Eisbad mit ca. 17 ml einer Lösung, die je 6 n an Schwefelsäure und Chromtrioxid war (5.6.), in dem Maße versetzt, wie das Reagenz verbraucht wurde. Ein Überschuß wurde mit Isopropanol zerstört und die Reaktionsmischung vom entstandenen Chrom-(III)sulfat abfiltriert.

Ausbeute: 4.8 g Ketoester 70 und 71 (26 mmol, 61 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	95 m SP 1000	50 m Marlophen	85 m OV 101	Anteil
6-Keton 71	167.5 min	20.6 min	27.8 min	56.2 %
5-Keton 70	202.0 min	24.1 min	30.7 min	43.8 %

Die Zuordnung der 5/6-Ketone erfolgte über die Oxymercurierung des 2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonsäuremethylester 61 (7.3.1.).
Nach H.Geiger [66] entsteht bei der Oxymercurierung der 2-endo-Säure 62 ausschließlich die 5-exo-Hydroxycarbonsäure. Eine analoge Umsetzung des Esters mit anschließender Oxydation führte zum gewünschten 5-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 70.

analytisches GC: 85 m OV 101, 130°C: 71 11.7 %
70 88.3 %

Die isomeren Ketoester wurden präparativ getrennt:

Säule: 2.5 m Marlophen, 170°C
Durchfluß 120 ml/min
71 142.5 min 100 % rein
70 175 min 99.6 % rein

6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäure-methylester 71:

IR (Film)
2960, 2890, 1745, 1730, 1460, 1435, 1410, 1385, 1300, 1255, 1220, 1200, 1130, 1110, 1010, 990, 920, 850 cm^{-1}

5-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäure-methylester 70:

IR (Film)
2960, 2880, 1750, 1730, 1460, 1440, 1415, 1380, 1285, 1240, 1200, 1180, 1150, 1110, 1070, 1010, 990, 950, 860, 790 cm^{-1}

7.1.7. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-2-exo-carbonsäuremethylesters 73

300 mg 6-Ketoester 71 (1.64 mmol) wurden zu einer Lösung von 307 mg Tosylhydrazin (1.64 mmol) in 10 ml 2 n-Schwefelsäure gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Tosylhydrazon wurde abfiltriert und aus EtOH/H_2O umkristallisiert. Das gereinigte Produkt wurde 5 Tage bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 0.49 g Tosylhydrazon 73 (1.4 mmol, 85 % d.Th.)

Smp.: 171-172°C

IR (KBr)
3220, 2920, 1725, 1600, 1455, 1410, 1340, 1300, 1270, 1250, 1210, 1200, 1185, 1175, 1140, 1105, 1030, 1020, 940, 845, 815, 735, 665 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{17}H_{22}N_2O_4S$ (350.44 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.27	58.35
% H	6.33	6.28
% N	7.99	7.94

7.1.8. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 72

920 mg 5-Ketoester 70 (5.05 mmol) wurden zu einer Lösung von 941 mg Tosylhydrazin (5.05 mmol) in 20 ml 2 n-Schwefelsäure gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Tosylhydrazon wurde abfiltriert und aus EtOH/H_2O umkristallisiert. Das Produkt wurde 5 Tage über P_2O_5 bei 60°C (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g Tosylhydrazon 72 (4.0 mmol, 79 % d.Th.)

Smp.: 174-176°C

IR (KBr)
3400, 3200, 2940, 1730, 1600, 1450, 1430, 1400, 1330, 1280, 1260, 1240, 1210, 1190, 1180, 1150, 1110, 1090, 1070, 1020, 930, 850, 820, 750, 670 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{17}H_{22}N_2O_4S$ (350.44 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.27	58.38
% H	6.33	6.47
% N	7.99	8.11

7.1.9. 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäure 74

900 mg 6-Ketoester 71 (4.95 mmol) wurden in 5 ml H_2O/0.33 g NaOH gelöst und unter Zugabe von 2 ml Methanol 24 h unter Rückfluß erhitzt.

Ausbeute: 810 mg Ketosäure 74 (4.8 mmol, 97.3 % d.Th.)

Smp.: 118-121°C

IR (KBr)
3080, 2980, 1745, 1685, 1470, 1415, 1385, 1300, 1285, 1260, 1230, 1210, 1160, 1145, 1115, 1010, 930, 870, 860, 830, 780, 745 cm^{-1}.

7.1.10. Tosylhydrazon der 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäure 75

810 mg 6-Ketosäure 74 (4.8 mmol) wurden mit 900 mg Tosylhydrazin (4.8 mmol) in 10 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt.
Das entstandene Tosylhydrazon wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert und 5 Tage bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 0.9 g Tosylhydrazon 75 (2.68 mmol, 55.7 % d.Th.)

Smp.: 239°C (Zers.)

IR (KBr)
3450, 3210, 2980, 1680, 1660, 1595, 1490, 1455, 1400, 1380, 1345, 1300, 1270, 1250, 1230, 1180, 1170, 1110, 1090, 1020, 940, 910, 870, 850, 840, 820, 780, 720, 660 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{20}N_2O_4S$ (336.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	57.13	57.18
% H	5.99	6.04
% N	8.33	8.46

7.1.11. 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonsäure 63

Die 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonsäure 63 konnte aus dem Jodlacton 64 durch Reduktion mit Zink/Eisessig nach einer Vorschrift von Alder und Günzl [64] erhalten werden.

Ansatz: 10.0 g Jodlacton 64 (35 -mol)

Ausbeute: 4.62 g endo-Säure 63 (30 mmol, 86.7 % d.Th.)

Smp.: 92°C (Rohprod.) Lit.[64]: 109°C (aus Acetonitril)

Veresterung mit Diazomethan und GC-Untersuchung auf 85 m OV 101, 130°C ergab Übereinstimmung mit dem Diels-Alder-Addukt 60 (16.5 min).
Das IR-Spektrum entsprach den Literaturangaben [59].

7.1.12. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 76 und 77

Der unter 7.1.11. erhaltene endo-Ester 60 wurde in der gewohnten Weise hydroboriert.

Ansatz: 2.5 g 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonsäuremethylester 60 (15 mmol)

Die Boralkylverbindung wurde mit 30 % H_2O_2/3 m NaOH oxydiert.

Ausbeute: 2.24 g Alkoholgemisch 76 und 77 (12 mmol, 81 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	50 m Marlophen 150°C	20 m Marlophen 120°C	Anteil
6-OH 77	27.8 min	47.6 min	60.5 %
5-OH 76	29.8 min	51.7 min	39.5 %

7.1.13. 5- und 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 78 und 79

Die Hydroxyester 76 und 77 wurden nach einer Methode von Beckmann [50] oxydiert (7.1.6.).

Ansatz: 2.24 g 5,6-exo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 76 und 77 (12 mmol)

Ausbeute: 1.83 g 5,6-Ketoester 78 und 79 (10 mmol, 83.4 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	85 m OV 101 130°C	20 m Marlophen 120°C	Anteil
6-Ketoester 79	27.9 min	23.8 min	61.0 %
5-Ketoester 78	33.2 min	34.5 min	39.0 %

Die Zuordnung der beiden Ketoester erfolgte über die Veresterung der Ketosäure 65. Dazu wurden 0.1 g 65 (0.595 mmol) in 5 ml abs. CH_3OH gelöst, mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt.
Das analytische GC (85 m OV 101, 130°C) zeigte 2 Produkte im Verhältnis 9:1, von denen das jeweils mit dem geringeren Anteil mit dem 6-Ketoester bei t_R = 27.9 min übereinstimmte.
Das Hauptprodukt war vermutlich der Methylether des Lactols 66.

Die isomeren Ketoester wurden präparativ getrennt.

Säule: 2.5 m Marlophen, 170°C
Durchfluß 100 ml/min
79 55 min 100 % rein
78 85 min 94.7 % rein

6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 79:

IR (Film)
2960, 2890, 1750, 1730, 1450, 1435, 1410, 1390, 1295, 1265, 1240, 1370, 1095, 1080, 1020, 995, 940, 930, 920, 900, 880, 860, 820, 790, 760, 720 cm^{-1}

5-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 78:

IR (Film)
2960, 1750, 1730, 1450, 1420, 1380, 1300, 1260, 1240, 1220, 1200, 1150, 1100, 1060, 1020, 980, 870, 790, 770, 750 cm^{-1}

7.1.14. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 81

81.3 mg 6-Ketoester 79 (0.446 mmol) wurden mit 83.2 mg Tosylhydrazin (0.446 mmol) in 5 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und 12 h beim Raumtemperatur gerührt.
Das Tosylhydrazon wurde aus $EtOH/H_2O$ umkristallisiert und 5 Tage bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 51.7 mg Tosylhydrazon 81 (0.15 mmol, 33.1 % d.Th.)

Smp.: 212-213°C

IR (KBr)
3220, 2960, 2920, 1730, 1400, 1335, 1295, 1270, 1250, 1185, 1170, 1150, 1090, 1025, 925, 920, 875, 815, 735, 705, 670, 645 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{17}H_{22}N_2O_4S$ (350.44 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.27	58.32
% H	6.33	6.36
% N	7.99	7.98

7.1.15. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 80

500 mg 5-Ketoester 78 (2.7 mmol) wurden zu einer Lösung von 510 mg Tosylhydrazin (2.7 mmol) in 10 ml 2 n-Schwefelsäure gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert und 5 Tage bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 570 mg Tosylhydrazon 80 (1.63 mmol, 60.3 % d.Th.)

Smp.: 142-143°C

IR (KBr)
3400, 3240, 2980, 2960, 1720, 1600, 1450, 1440, 1400, 1350, 1310, 1280, 1250, 1240, 1220, 1180, 1170, 1090, 1010, 990, 940, 900, 870, 810, 780, 760, 740, 670 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{17}H_{22}N_2O_4S$ (350.44 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.27	58.20
% H	6.33	6.29
% N	7.99	8.06

7.2. Photolysen

Die Photolysen der Tosylhydrazone erfolgten in Methanol/Methylatlösung.
Nach Auffangen der berechneten Menge an Stickstoff wurde die Photolyse beendet und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig 2 n-Schwefelsäure aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und mit Diazomethan versetzt.
Die Identifizierung erfolgte in Form der Methylester durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben auf:

85 m OV 101, 130°C, 115°C
50 m Marlophen, 150°C
20 m Marlophen, 120°C

Als Standard zur Bestimmung der Absolutausbeuten dienten die in der Photolyse jeweils nicht auftretenden 5- bzw. 6-exo-Ether 99 und 89. Da nicht bei allen Photolyseprodukten das gleiche Löslichkeitsverhalten vorauszusetzen war, wurden die Integratorwerte durch Eichfaktoren korrigiert. Dazu wurden gleiche molare Mengen an Lacton und Standard in Ether gelöst, mit Wasser versetzt und nach Aufarbeitung gaschromatographisch untersucht. Es ergab sich für das Lacton ein Faktor von 1.3. Der gleiche Wert wurde für die ungesättigten und gesättigten Ester und für den Tricyclus angenommen. Wiederholung der Photolysen führte zu übereinstimmenden Ergebnissen.

7.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons der 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäure (Tosylhydrazin des Lactols 67)

Ansatz: 33.5 mg Tosylhydrazon 67 (0.099 mmol)
7 ml Methanol, 20 mg Na (0.9 mmol)
Belichtung: 5 h, 20°C
(in einem Vorversuch hatte sich diese ungewöhnlich lange Belichtungszeit ergeben.)

Standard: 18.2 mg 5-exo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 99 (0.092 mmol)

85 m OV 101, 130°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
60	1.6	1.7	15.7
61	Spuren		15.9
87	71.7	78.5	24.3
89	12.3	13.5	25.1
90	5.8	6.3	28.8

Absolutausbeute: 91.4 %

7.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons der 6-Oxo-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäure 75

Ansatz: 150 mg Tosylhydrazon 75 (0.45 mmol)
in 10 ml Methanol, 23 mg Na (1.0 mmol)
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 17.5 mg 99 (0.88 mmol)

85 m OV 101, 130°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
60	0.5	0.5	15.7
61	11.4	11.0	15.9
87	24.2	23.4	24.3
89	8.8	8.5	25.1
71	0.2	0.2	27.0
91	0.9	0.8	28.6
90	56.6	55.6	28.8

Absolutausbeute: ca. 100 %

7.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-2-exo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 81

Ansatz: 36.6 mg Tosylhydrazon 81 (0.104 mmol)
in 7 ml Methanol, 20 mg Na (0.099 mmol)
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 4.0 mg 99 (0.02 mmol)

85 m OV 101, 130°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
60	3.7	9.0	15.7
61	Spuren		15.9
87	25.9	62.3	24.3
89	6.3	15.2	25.1
88?	4.5	10.8	27.6
90	1.1	2.7	28.8

Absolutausbeute: 41.5 %

7.2.4. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 73

Ansatz: 95.6 mg Tosylhydrazon 73 (0.27 mmol)
in 10 ml Methanol, 23 mg Na (1.0 mmol)
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 16.3 mg 99 (0.08 mmol)

85 m OV 101, 130°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
60	0.8	1.5	15.7
61	23.3	42.6	15.9
87	3.0	5.5	24.3
89	2.6	4.7	25.1
88?	0.8	1.5	27.6
91	1.3	2.4	28.6
90	22.8	41.8	28.8

Absolutausbeute: 54.6 %

Bei dem nicht identifizierten Produkt bei t_R= 27.6 min, das sowohl bei der Photolyse des Tosylhydrazons 81 als auch aus 73 gebildet wurde, handelt es sich möglicherweise um den 6-endo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 88. Die Darstellung dieses Ethers (7.3.6.) gelang nicht.

7.2.5. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylesters 72

Ansatz: 100.5 mg Tosylhydrazon 72 (0.29 mmol)
in 10 ml Methanol, 30 mg Na (1.3 mmol)
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 20.9 mg 6-exo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 89 (0.105 mmol)

20 m Marlophen, 120°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
61	1.3	1.7	4.9
101	23.7	30.6	5.5
98	19.9	25.7	12.2
100	1.8	2.3	13.3
99	30.7	39.7	14.1

Absolutausbeute: 77.4 %

7.2.6. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-2-exo-methyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylesters 80

Ansatz: 102.9 mg Tosylhydrazon 80 (0.29 mmol)
in 10 ml Methanol, 30 mg Na (1.3 mmol)
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 18.7 mg 89 (0.093 mmol)

20 m Marlophen, 120°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
60	1.2	1.5	5.0
101	5.1	6.6	5.5
98	44.1	57.4	12.2
97	2.9	3.8	13.1
99	23.6	30.7	14.1

Absolutausbeute: 76.9 %

7.3. Vergleichssubstanzen

7.3.1. 5- und 6-exo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 99 und 90

2.0 mg (12 mmol) des unter 7.1.5. erhaltenen Gemisches der 5- und 6-exo-Alkohole 68 und 69 wurden in Ether gelöst und mit Diazomethan und BF_3-Etherat verethert.

Ausbeute: 1.86 g Ethergemisch 99 und 90 (9.4 mmol, 78.2 % d.Th.)

analytisches GC: 85 m OV 101, 130°C

6-exo-Ether 90	28.8 min	59.8 %
5-exo-Ether 99	30.3 min	40.2 %

Die Zuordnung der isomeren Ether erfolgte über die gesonderte Darstellung des 5-exo-Isomeren durch Oxymercurierung des Olefins 61.
Dazu wurden 184.24 mg 61 (1 mmol) und 320 mg Quecksilberacetat (1 mmol) in 5 ml THF gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 5 ml 3 m-Natronlauge und 5 ml einer Lösung, die 3 molar an NaOH und 0.5 molar an $NaBH_4$ war, zugegeben. Es wurde erneut 1 h gerührt, vom entstandenen Quecksilber dekantiert, angesäuert und ausgeethert.
Die Etherphase wurde mit Diazomethan verestert, anschließend

halbiert und die eine Hälfte mit Diazomethan/BF_3-Etherat zur Veretherung des Alkohols versetzt.
Das analytische GC zeigte entsprechend den Literaturangaben [66] die ausschließliche Bildung des 5-exo-Ethers 99 an.

85 m OV 101, 130°C	30.3 min
50 m Marlophen, 150°C	17.8 min
20 m Marlophen, 120°C	14.1 min

99 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 5-Tosylhydrazone 80 und 72 auf.
Die andere Hälfte der Etherlösung wurde eingeengt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und der Alkohol mit Chromatlösung oxydiert.
Das analytische GC (85 m OV 101, 130°C) zeigte die Bildung des 5-Ketoesters 70 bei 30.7 min.

Das aus der Hydroborierung erhaltene Ethergemisch wurde präparativ getrennt:

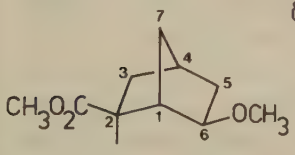
Säule: 6 m Siliconöl SE 52, 160°C
Durchfluß 110 ml/min

6-exo-Ether 90	105 min	100 % rein
5-exo-Ether 99	108 min	95.2 % rein

6-exo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 90:

IR (Film)
2950, 2820, 1730, 1455, 1435, 1370, 1300, 1270, 1225, 1150, 1120, 1095, 1025, 990, 975, 910, 870, 810 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.6	s	3	2-CO_2CH_3
3.55	m	1	6-H
3.15	s	3	6-OCH_3
2.55	m	1	1-H
2.3	m	1	4-H
2.0-0.8	Komplex	6	3,5,7-H
1.2	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

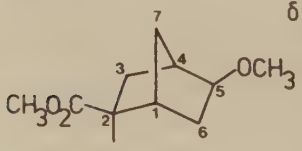
	ber.	gef.
% C	66.64	66.59
% H	9.15	9.08

90 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 6-Tosylhydrazone 67, 81, 75 und 73 auf.

5-exo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 99:

IR (Film)
2960, 2880, 2820, 1730, 1450, 1430, 1360, 1320, 1290, 1270, 1220, 1170, 1110, 1100, 1020, 980, 880, 860 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.6	s	3	2-CO_2CH_3
3.2	s	3	5-OCH_3
3.05	m	1	5-H
2.3	m	2	1.4-H
2.0-1.2	Komplex	6	3,6,7-H
1.1	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.75
% H	9.15	9.24

7.3.2. 5- und 6-exo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 98 und 89

Zunächst wurde 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonsäuremethylester 60 in der üblichen Weise hydroboriert (7.1.12.).

Ansatz: 1.0 g Olefin 60 (6 mmol)

Ausbeute: 0.82 g Alkoholgemisch 98 und 89 (4.45 mmol, 74 % d.Th.)

Das Alkoholgemisch wurde in Ether aufgenommen und mit Diazomethan/BF_3-Etherat zur Veretherung versetzt.

analytisches GC: 85 m OV 101, 130°C

6-exo-Ether 89	25.1 min	57.3 %
5-exo-Ether 98	27.6 min	42.7 %

Die Zuordnung konnte nur über die Produktverteilung erhalten werden. Die aus der Oxydation der Alkohole gewonnenen Ketone 78 und 79 (7.1.13.) wurden durch die Veresterung der Ketosäure 65 identifiziert und lagen im Verhältnis 60:40 vor, wobei der höhere Anteil dem 6-Ketoester 79 zukam.

Entsprechend wurde auch im Falle der Ether 98 und 89 der höhere Anteil (25.1 min, 57.3 %) dem 6-Isomeren 89 zugeschrieben.
Für die Richtigkeit dieser Zuordnung sprach das Auftreten des 6-exo-Ethers in den Photolysen der 6-Tosylhydrazone 67, 81, 75 und 73. Das 5-Isomere trat dagegen nur bei den Photolysen der 5-Tosylhydrazone 80 und 72 auf.

Das Ethergemisch wurde präparativ getrennt:

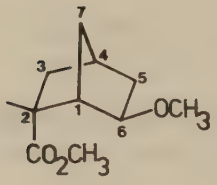
Säule: 6 m Siliconöl SE 52, 160°C
Durchfluß 110 ml/min

6-exo-Ether 89	65 min	100 % rein
5-exo-Ether 98	77 min	95 % rein

6-exo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endocarbonsäuremethylester 89:

IR (Film)
2970, 2880, 2820, 1730, 1450, 1440, 1380, 1300, 1280, 1250, 1235, 1220, 1195, 1165, 1145, 1120, 1090, 1050, 1025, 990, 975, 960, 905, 885, 850, 810, 780, 755 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.55	s	3	2-CO_2CH_3
3.05	s	3	6-OCH_3
3.0	m	1	6-H
2.2-2.1	Komplex	2	1.4-H
1.9-0.9	Komplex	6	3,5,7-H
1.2	s	3	2-CH_3

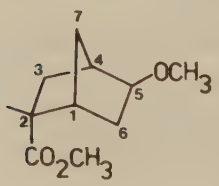
Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.41
% H	9.15	8.97

5-exo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 98:

IR (Film)
2960, 2880, 2820, 1730, 1450, 1360, 1280, 1220, 1190, 1150, 1110, 1100, 1080, 1000, 970, 890, 860, 820, 770 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.6	s	3	2-CO_2CH_3
3.2	s	3	5-OCH_3
3.1	m	1	5-H
2.3	m	1	1-H
2.1	m	1	4-H
1.85-1.3	Komplex	6	3,6,7-H
1.2	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.54
% H	9.15	9.12

7.3.3. Lacton der 6-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonsäure 87

Die Darstellung des Lactons erfolgte nach der Vorschrift von Beckmann und Geiger [48].

Ansatz: 2.5 g Lactol 66 (14.9 mmol)

Ausbeute: 532 mg Lacton 87 (3.5 mmol, 23.5 % d.Th., 117.5 % d.Lit.)

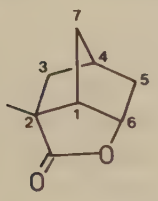
Smp.: 60-61°C Lit.[48]: 65-66°C

Das Lacton wurde als Öl erhalten und auf 6 m Siliconöl SE 52, 160°C, Durchfluß 130 ml/min abgetrennt.

analytisches GC: 85 m OV 101, 130°C 24.3 min
50 m Marlophen, 150°C 21.0 min

Das IR entsprach den Literaturangaben (DMS-Kartei No. 7155).

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.55	m	1	6-H
2.70	m	1	1-H
2.40	m	1	4-H
1.9-1.0	Komplex	6	3,5,7-H
1.1	s	3	2-CH_3

87 wurde als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 6-Tosylhydrazone 67, 81, 75 und 73 gefunden.

7.3.4. 6-endo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 91

0.8 g 6-Ketoester 71 (4.4 mmol) (7.1.6.) wurden in 10 ml abs.Methanol gelöst und mit 0.4 g NaOH und 180 mg $NaBH_4$ (4.8 mmol) 6 h unter Rückfluß erhitzt.
Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert, der

Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeethert. Die Etherlösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und zur Veresterung verseifter Anteile mit Diazomethan versetzt. Dann wurden einige Tropfen BF_3-Etherat zugegeben und erneut mit Diazomethan zur Veretherung des Alkohols versetzt.

Ausbeute: 630 mg 6-endo-Ether 91 (3.2 mmol, 72.2 % d.Th.)

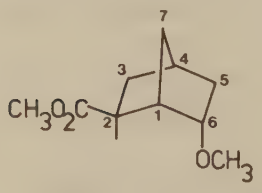
analytisches GC:

Produkte	85 m OV 101, 130°C	50 m Marlophen, 150°C	Anteil
6-endo-Ether 91	28.6 min	12.4 min	96 %
6-exo-Ether 90	28.8 min	12.7 min	4 %

Zur Entfernung der Lösungsmittelreste wurde das Produkt über 6 m Siliconöl SE 52, 160°C, Durchfluß 200 ml/min abgetrennt. Dabei fielen beide Ether zusammen (65 min).

IR (Film)
2960, 2880, 2830, 1730, 1460, 1440, 1375, 1305, 1285, 1265, 1230, 1210, 1120, 1100, 1020, 995, 920, 810 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.65	m	1	6-H
3.60	s	3	2-CO_2CH_3
3.30	s	3	6-OCH_3
2.7	m	1	1-H
2.2	m	1	4-H
2.5-0.9	Komplex	6	3,5,7-H
1.45	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.55
% H	9.15	9.07

91 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der Tosylhydrazone 75 und 73 auf.

7.3.5. 5-endo-Methoxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonsäuremethylester 100

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift unter 7.3.4.

Ansatz: 500 mg 5-Ketoester 70 (2.75 mmol)

Ausbeute: 183 mg 5-endo-Ether 100 (0.92 mmol, 34 % d.Th.)

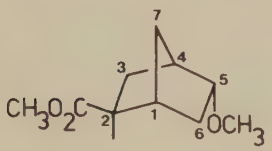
analytisches GC:

20 m Marlophen	120°C	110°C	Anteil
5-exo-Ether 99	12.2 min	17.3 min	2.6 %
5-endo-Ether 100	13.3 min	19.4 min	97.4 %

Zur Reinigung wurde das Produkt über 2.5 m Marlophen, 150°C, Durchfluß 150 ml/min, getrennt.

IR (Film)
2950, 1730, 1450, 1360, 1290, 1230, 1210, 1160, 1120, 1100, 1020, 980, 860 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.6	s	3	2-CO_2CH_3
3.6		1	5-H
3.2	s	3	5-OCH_3
2.4	m	2	1,4-H
2.1-1.3	Komplex	6	3,6,7-H
1.25	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.55
% H	9.15	9.08

100 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung des Tosylhydrazons 72 auf.

7.3.6. 6-endo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 88

Die Darstellung sollte entsprechend der Vorschrift unter 7.3.4. erfolgen.

Ansatz: 150 mg 6-Ketoester 79 (0.82 mmol)

Nach der Aufarbeitung zeigte das analytische GC lediglich die Bildung des Lactons 87 (85 m OV 101, 130°C, 24.3 min).

In einem 2.Ansatz wurde zunächst wie oben verfahren und 150 mg Keton mit $NaBH_4$ reduziert. Dann wurde das Methanol vollständig abgezogen und der Rückstand in 2 ml trockenem THF aufgenommen. Es wurden 20 mg Natriumhydrid (0.8 mmol) zugegeben und erneut 5 h auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde auch das THF vollständig abgezogen und der Rückstand mit 1 ml Methyljodid (16 mmol) 4 h unter Rückfluß erhitzt.

Das überschüssige Methyljodid wurde abdestilliert, der Rückstand mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert, mit Ether extrahiert und die Etherlösung zur Veresterung verseifter Esteranteile mit Diazomethan versetzt.
Das analytische GC (85 m OV 101, 130°C) zeigte auch hier die vollständige Umsetzung des Ketons zum Lacton 87 an. Der gewünschte endo-Ether 88 wurde nicht erhalten.

7.3.7. 5-endo-Methoxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonsäuremethylester 97

Die Darstellung erfolgte entsprechend der Vorschrift unter 7.3.4.

Ansatz: 300 mg 5-Ketoester 78 (1.65 mmol)

Ausbeute: 102 mg 5-endo-Ether 97 (0.5 mmol, 31.2 % d.Th.)

analytisches GC:

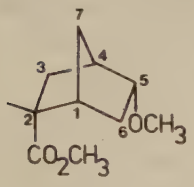
20 m Marlophen	120°C	110°C	Anteil
5-exo-Ether 89	12.2 min	18.0 min	3.8 %
5-endo-Ether 97	13.1 min	19.8 min	96.2 %

Die isomeren Ether wurden präparativ getrennt:

Säule: 2.5 m Marlophen, 150°C
Durchfluß 150 ml/min
5-exo-Ether 89 83 min
5-endo-Ether 97 95 min 98.7 % rein

IR (Film)
2960, 2880, 1730, 1450, 1360, 1280, 1240, 1220, 1190, 1150, 1130, 1100, 1020, 1000, 950, 880, 780, 760 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.2	s	3	2-CO_2CH_3
3.05	m	1	5-H
2.8	s	3	5-OCH_3
2.05	m	1	1,4-H
1.8	m	1	
2.3-0.8	Komplex	6	3,6,7-H
1.0	s	3	2-CH_3

Elementaranalyse: $C_{11}H_{18}O_3$ (198.27 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.64	66.67
% H	9.15	9.16

97 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung des Tosylhydrazons 80 auf.

7.3.8. 2-Methyl-tricyclo[2.2.1.$0^{3.5}$]heptan-2-carbonsäuremethylester 101

5 g Natrium wurden in 200 ml abs.Methanol gelöst und anschließend das Methanol abgezogen. Das zurückbleibende Natriummethylat wurde in 50 ml trockenem Diglyme gelöst und die Mischung zum Sieden erhitzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 0.5 g (1.43 mmol) des Tosylhydrazons 72 in

2 ml trockenem Diglyme getropft. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert, 100 ml H_2O zugegeben und mit Ether extrahiert.
Die Etherphase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, mit Diazomethan versetzt und eingeengt.

analytisches GC: 20 m Marlophen 120°C 5.5 min
110°C 6.6 min

Außer dem gewünschten Produkt zeigte das GC eine beträchtliche Menge an Diglyme und Toluolsulfinsäuremethylester. Die präparative Trennung über 2.5 m Marlophen 150°C, Durchfluß 160 ml/min, gelang nur unbefriedigend. Trotz mehrfacher Trennungen wurde immer wieder Diglyme in den Fraktionen gefunden.

IR (Film)
3060, 2950, 2880, 1730, 1450, 1300, 1280, 1250, 1205, 1180, 1140, 1110, 800 cm^{-1}

Für eine Elementaranalyse reichte die erhaltene Reinheit nicht aus.

101 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 5-Tosylhydrazone 80 und 72 auf.

8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.

8.1. Sulfonylhydrazone der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure und der 5- und 6-Oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 107, 112, 113, 114 und 115

8.1.1. Methylenmalonsäuredimethyl- und -diethylester

a) Methylenmalonsäuredimethylester wurde nach einer Vorschrift von Meerwein und Schürmann [69] hergestellt.

Ansatz: 396.0 g Malonsäuredimethylester (3.0 mol)

Ausbeute: 277.4 g Methylenmalonsäuredimethylester (1.92 mol, 64.2 % d.Th.)

Kp_{10}: 144-160°C Lit.[69] Kp_{15}: 150-180°C

Das Produkt polymerisierte nach kurzer Zeit zu einer festen farblosen Masse.

IR (Film)
2980, 2930, 2900, 1730, 1625, 1460, 1445, 1370, 1320, 1300, 1260, 1240, 1170, 1130, 1110, 1020, 860, 800 cm^{-1}

b) Methylenmalonsäurediethylester wurde nach einer Vorschrift von Bachmann und Tanner [70] hergestellt.

Ansatz: 240.0 g Malonsäurediethylester (1.5 mol)

Ausbeute: 100.7 g Methylenmalonsäurediethylester (0.58 mol, 38.4 % d.Th., 137 % d.Lit.[70])

Kp_{19}: 90-105°C Lit.[70] Kp_{760}: 210°C

Der Diethylester polymerisierte erheblich langsamer als der Dimethylester und war daher einfacher mit Cyclopentadien umzusetzen.

IR (Film)
2980, 2940, 1730, 1470, 1450, 1400, 1375, 1330, 1300, 1240, 1180, 1130, 1110, 1020, 870, 800 cm^{-1}

8.1.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäuredimethylester 102

277.4 g des vollständig polymerisierten Methylenmalonsäuredimethylesters (1.92 mol) wurden mit dem Bunsenbrenner bei Normaldruck erhitzt und das Destillat direkt in 200 g (3.03 mol) gekühltes frisch destilliertes Cyclopentadien eingeleitet.
Zur Kühlung wurde eine Eis-Kochsalzmischung verwandt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 205.4 g Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäuremethylester 102 (0.98 mol, 51 % d.Th.)

Kp_8: 132-140°C

analytisches GC: 20 m Marlophen 160°C 6.8 min
85 m OV 101 140°C 24.1 min

IR (Film)
2960, 1730, 1440, 1340, 1250, 1160, 1120, 1110, 1080, 1060, 1010, 980, 920, 890, 850, 840, 790, 770, 760, 720, 680 cm^{-1}

8.1.3. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäurediethylester

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Roberts et al. [72].

Ansatz: 100.7 g Methylenmalonsäurediethylester (0.58 mol)

Ausbeute: 99.0 g Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäureethylester (0.42 mol, 71.6 % d.Th., 101 % d.Lit.)

Kp_{18}: 144-148°C Lit.[72] Kp_2: 109-111.5°C

analytisches GC: 85 m OV 101 150°C 33.0 min

IR (Film)
3060, 2980, 2910, 2880, 1730, 1630, 1465, 1445, 1390, 1370, 1340, 1300, 1260, 1245, 1220, 1165, 1150, 1120, 1100, 1080, 1055, 1020, 930, 865, 785, 715, 680 cm^{-1}

8.1.4. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäure 103

95.0 g Diethylester (0.4 mol) wurden mit 80.0 g NaOH (2 mol) in 200 ml H_2O und 100 ml EtOH 12 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde mit konz.Schwefelsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die erhaltene Dicarbonsäure wurde aus Benzol/Hexan (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 57.3 g Dicarbonsäure 103 (0.31 mol, 78.6 % d.Th.)

Smp.: 108-111°C (Zers.) Lit.: 112-115°C [71]
122-123°C [72]

8.1.5. 6-endo-Hydroxy-5-exo-jod-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure-γ-lacton 104

Die Darstellung des Jodlactons erfolgte nach einer allgemeinen Vorschrift von van Tamelen und Shamma [60].

55.0 g Dicarbonsäure 103 (0.3 mol) wurden in 200 ml 25 % Natronlauge gelöst und im Eisbad gekühlt. Es wurden 20 g festes $NaHCO_3$ zugegeben und eine Lösung von 80 g Jod (0.32 mol) in 150 ml gesättigter Kaliumjodidlösung solange zugetropft, bis sich die Reaktionslösung nicht mehr entfärbte. Es wurde noch 1 h im Eisbad und 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit konz.Schwefelsäure angesäuert und mit Ether extrahiert.
Die Etherphasen wurden je 4 mal mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten, der aus Ether/Pentan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 71.2 g Jodlacton 104 (0.23 mol, 77 % d.Th.)

Smp.: 169-170°C

IR (KBr)
3000, 2960, 2880, 2600, 1780, 1700, 1460, 1450, 1425, 1230, 1325, 1310, 1280, 1270, 1260, 1240, 1230, 1200, 1190, 1160, 1150, 1130, 1120, 1080, 1050, 1020, 1000, 970, 950, 930, 920, 860, 850, 780, 770, 760, 730, 710, 660 cm^{-1}

8.1.6. 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure 105

Die alkalische Hydrolyse des Jodlactons erfolgte nach einer Vorschrift von Meek und Trapp [61] analog zur Umsetzung des Jodlactons 64.

Ansatz: 61.6 g Jodlacton 104 (0.2 mol)

Ausbeute: 7.61 g 6-Ketosäure 105 (38.4 mmol, 19.2 % d.Th.)

Smp.: 152°C (Zers.)

Die sehr gute Wasserlöslichkeit der Ketosäure machte eine mehrtägige Extraktion der sauren Lösung erforderlich.

IR (KBr)
3460, 3180, 3000, 2980, 2960, 1730, 1710, 1470, 1460, 1440, 1420, 1330, 1290, 1270, 1220, 1190, 1180, 1130, 1100, 1080, 1030, 1000, 970, 940, 930, 920, 890, 870, 840, 800, 780, 750, 730, 710, 670 cm^{-1}

Das IR-Spektrum zeigte im Bereich von 3460 cm^{-1} die gleiche Bandenform, wie sie bereits für das Lactol 66 bei 3300 cm^{-1} für die OH-Gruppe gefunden wurde.
Analog konnten bei der Darstellung des Tosylhydrazons (8.1.7.) 2 NH-Schwingungen bei 3300 und 3230 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Befunde sprachen dafür, daß die Ketodicarbonsäure nicht in der offenen Form 105, sondern als Lactol 106 vorlag, wie die Ketosäure 65.

8.1.7. Tosylhydrazon der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure 107

6.6 g Ketosäure 105/106 (33.3 mmol) wurden mit 6.2 g p-Toluolsulfonylhydrazin (33.3 mmol) in 80 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt.
Das entstandene Tosylhydrazon wurde 2 mal aus EtOH/H_2O umkristallisiert und 3 Tage bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) getrocknet.

Ausbeute: 6.92 g Tosylhydrazon 107 (18.9 mmol, 56.7 % d.Th.)

Smp.: 178-179°C

IR (KBr)
3300, 3230, 2990, 1740, 1720, 1600, 1500, 1450, 1430, 1380, 1340, 1310, 1300, 1280, 1250, 1210, 1190, 1170, 1150, 1100, 1040, 1020, 1000, 980, 960, 920, 890, 870, 830, 820, 810, 780, 750, 720, 700, 660, 625 cm^{-1}

Das Auftreten der beiden NH-Schwingungen bei 3300 und 3230 cm^{-1} zeigte, daß die OH-Gruppe in 106 durch das Tosylhydrazin substituiert wurde.
Eine Umsetzung in Pyridin führte zum gleichen Ergebnis.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{18}N_2O_6S$ (366.40 g/mol)

	ber.	gef.
% C	52.45	52.47
% H	4.95	5.00
% N	7.65	7.68

8.1.8. 5- und 6-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 108 und 109

Der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäuremethylester 102 wurde in der üblichen Weise hydroboriert.

Ansatz: 50.0 g Olefin 102 (0.24 mol)

Die Boralkylverbindung wurde mit 30 % H_2O_2/3 m NaOH oxydiert.

Ausbeute: 43.22 g Alkoholgemisch 108 und 109 (0.19 mol, 78.9 % d.Th.)

analytisches GC: 20 m Marlophen, 160°C

Olefin 102	6.8 min	19.4 %	
6exo-Alkohol 109	44.2 min	43.8 %	(54.3 %)
5exo-Alkohol 108	46.1 min	36.8 %	(45.7 %)

Die Werte in Klammern zeigen die relativen Anteile der Alkohole.

Die Zuordnung der Produkte erfolgte über die Produktverteilung. Nach vollständiger Oxydation zu den Ketonen ergab sich ein Verhältnis von 51.4 % zu 48.6 %. Das Produkt mit dem höheren Anteil wurde als 6-Ketoester identifiziert (8.1.9.). Der Alkohol mit dem höheren Anteil wurde daher ebenfalls als 6-Isomer angesprochen.
Für die Richtigkeit dieser Zuordnung sprach das Ergebnis der Photolyse des Tosylhydrazons 112. Dabei konnte nur der 5-exo-Alkohol 108 als Produkt auftreten. Das dort gefundene Produkt war mit dem Alkohol bei t_R= 46.1 min (36.8 %) identisch.

IR (Film) Alkoholgemisch
3400, 2960, 1730, 1440, 1250, 1220, 1150, 1100, 1070, 1050, 1020, 1000, 890, 780, 740 cm^{-1}

8.1.9. 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 110 und 111

Die 5,6-Hydroxyester 108 und 109 wurden nach einer Methode von Beckmann [50] oxydiert (7.1.6.).

Ansatz: 34.5 g Alkoholgemisch 108 und 109 (0.15 mol)

Ausbeute: 30.31 g Ketogemisch 110 und 111 (0.13 mol, 89.3 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	20 m Marlophen 160°C	85 m OV 101 140°C	Anteil
6-Ketoester 111	21.3 min	42.9 min	51.4 %
5-Ketoester 110	28.7 min	52.4 min	48.6 %

Die Zuordnung der beiden Ketoester gelang über die Veresterung der unter 8.1.6. erhaltenen 6-Ketosäure 105. Dazu wurden 50 mg 105 (0.25 mmol) in wenig Methanol gelöst, mit 2 Tropfen Schwefelsäure als Katalysator versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das analytische GC zeigte Übereinstimmung mit dem Keton bei t_R= 21.4 bzw. 42.9 min.

Die gaschromatographische Trennung der beiden Ketoester (6 m Siliconöl SE52 und 2.5 m Marlophen) führte nicht zu isomerenreinen Produkten.

HPLC-Trennung: 1. RP (10 µm) Laufmittel: CH_3OH/H_2O (30:70)
Durchfluß : 5 ml/min
5-Ketoester 110 31 min 97.7 % rein
6-Ketoester 111 36 min 99 % rein

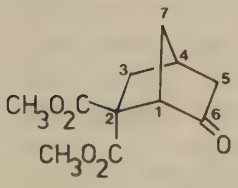
2. Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether/Hexan (1:1)
1 % H_2O
Durchfluß : 6 ml/min
6-Ketoester 111 5.5 min 100 % rein
5-Ketoester 110 6.2 min 99.1 % rein

Die Trennung auf Si 60 (5 µm) erwies sich aufgrund kürzerer Retentionszeiten als effektiver.

6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 111

IR (Film)
2960, 1730, 1440, 1410, 1270, 1220, 1200, 1160, 1140, 1110, 1080, 1060, 1000, 950, 920, 880, 860, 820, 780, 760, 710 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.8	s	3	2-CO_2CH_3
3.7	s	3	2-CO_2CH_3
3.05	s,breit	1	1-H
2.7	m	1	4-H
2.4-1.8	Komplex	6	3,5,7-H

Elementaranalyse: $C_{11}H_{14}O_5$ (226.23 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.40	58.51
% H	6.24	6.32

5-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 110

IR (Film)
2960, 1730, 1440, 1270, 1250, 1240, 1220, 1180, 1150, 1070, 1050, 1000, 950, 920, 900, 880, 790, 770, 750, 700 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{11}H_{14}O_5$ (226.23 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.40	58.53
% H	6.24	6.18

8.1.10. Sulfonylhydrazone des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2 dicarbonsäuredimethylesters

a) p-Toluolsulfonylhydrazon 113

1.4 g 6-Ketoester 111 (6.2 mmol) wurden mit 1.15 g p-Toluolsulfonylhydrazin (6.2 mmol) in 20 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Tosylhydrazon wurde abfiltriert und aus $EtOH/H_2O$ umkristallisiert.

Ausbeute: 1.57 g Tosylhydrazon 113 (3.98 mmol, 64.2 % d.Th.)

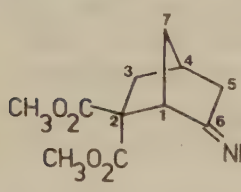
Smp.: 201-202°C

IR (KBr)
3400, 3210, 2960, 1750, 1730, 1600, 1440, 1340, 1270, 1250, 1230, 1210, 1190, 1170, 1160, 1140, 1090, 1030, 930, 820, 780, 730, 710, 670 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{18}H_{22}N_2O_6S$ (394.45 g/mol)

	ber.	gef.
% C	54.81	54.86
% H	5.62	5.57
% N	7.10	7.21

NMR 60 MHz (CCl_4)



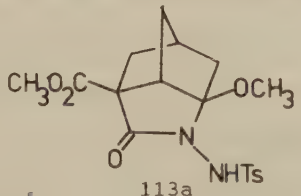
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
8.0-7.2	m	4	aromat.Protonen
3.7	s	3	2-CO_2CH_3
3.45	m	1	1-H
3.2	s	3	?
2.4	s	3	CH_3
2.6-1.5	Komplex	7	3,4,5,7-H

Die Umsetzung unter basischen Bedingungen führte zum gleichen Ergebnis:

Ansatz: 0.5 g 6-Ketoester 111 (2.2 mmol)
in 30 ml Methanol, 10 Tropfen Pyridin

Ausbeute: 0.63 g 113 (1.6 mmol, 72.6 % d.Th.)

Aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums schien die Struktur des erhaltenen Produktes nicht eindeutig. Die beiden Estergruppen sollten sich in der chemischen Verschiebung nur geringfügig voneinander unterscheiden. Während das NMR-Spektrum des 6-Ketoesters 111 2 Signale (δ = 3.8 und 3.7) in dem für Ester typischen Bereich aufwies, zeigte das Tosylhydrazon 113 Signale bei δ = 3.7 und 3.2. Das Singulett bei δ = 3.2 sollte aufgrund seiner chemischen Verschiebung eher einem Methylether als einer zweiten Estergruppe zuzuordnen sein.
Das IR-Spektrum des Tosylhydrazons 113 zeigte 2 Carbonylbanden bei 1750 und 1730 cm^{-1}; der 6-Ketoester 111 dagegen nur eine einzige wenn auch breite Bande bei 1730 cm^{-1}.



113a

Eine mögliche Struktur, die allen Befunden nahe kam, zeigt das Lactam 113a. Gegen eine solche Anordnung sprach allerdings der für 5-Ring-Lactame typische Bereich bei 1700 cm^{-1}.

Rührte man das erhaltene Produkte in 0.1 n-Methylatlösung, so konnte schon nach kurzer Zeit die Rückbildung des Ketons 111 beobachtet werden. Bei Photolysen (8.2.) wurde ein ungewöhnlich hoher Anteil (ca. 40 %) an 111 gefunden.

111 konnte ebenfalls durch die übliche Spaltung von Tosylhydrazonen mit BF_3-Etherat/Aceton aus 113 zurückerhalten werden.
Hinweise auf die vorliegende Struktur ließen sich aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum erwarten:

^{13}C-NMR, 22.63 MHz (Aceton-d_6)
sweep width 5000 Hz, 6300 scans

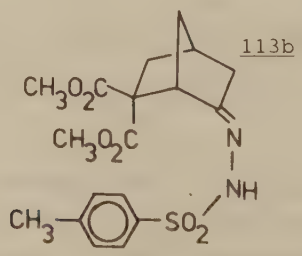
δ/ppm:
171.7 (s); 170.6 (s); 163.3 (s); 144.3 (s); 137.8 (s); 130.2 (d); 128.8 (d); 60.7 (d); 52.9-40.0 (Komplex); 37.8 (t); 36.3 (t); 35.2 (t); 21.3 (q).

Ein direkter Vergleich mit dem ^{13}C-NMR-Spektrum des 6-Ketoesters 111 ließ den Erhalt beider Estergruppen vermuten:

111	CO	δ =	170.8	und	170.6
113	CO	δ =	171.7	und	170.6

Das Singulett bei δ = 163.3 könnte dann der C=N-Doppelbindung [95] zugeordnet werden. Die Signale bei δ = 144.3; 137.8; 130.2; 128.8 und 21.3 entsprechen dem Tosylrest.

Legt man den Erhalt der beiden Estergruppen zugrunde, so muß das ^1H-NMR dahingehend gedeutet werden, daß eine in 113b gezeigte Stellung des Tosylrests eine starke Abschirmung der endo-Estergruppe bewirkt:



113b

Eine solche Abschirmung könnte durch die Verschiebung zu höherem Feld (δ = 3.2) zum Ausdruck kommen.

Eine ähnliche Verschiebung ließ sich beim p-Brombenzolsulfonylhydrazon 115 und eine noch stärkere beim 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazon 114 beobachten.

b) 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazon 114

1.0 g 6-Ketoester 111 (4.42 mmol) wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 1.32 g 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazin (4.42 mmol) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde abgezogen und der Rückstand aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 610 mg Hydrazon 114 (1.2 mmol, 27.2 % d.Th.)

Smp.: 200-203°C

IR (KBr)
3400, 3190, 2960, 2870, 1750, 1720, 1600, 1560, 1470, 1440, 1390, 1360, 1330, 1310, 1270, 1260, 1250, 1230, 1200, 1170, 1160, 1130, 1120, 1070, 1010, 940, 930, 920, 910, 880, 870, 840, 780, 760, 725, 695, 660, 650, 625 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum (60 MHz, Aceton-d_6) zeigte mit den Signalen für die beiden Estergruppen bei δ = 4.95 und 3.7 im Gegensatz zu 113 und 115 eine Tieffeldverschiebung einer CO_2CH_3-Gruppe.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{38}N_2O_6S$ (506.65 g/mol)

	ber.	gef.
% C	61.64	61.69
% H	7.56	7.51
% N	5.53	5.57

c) p-Brombenzolsulfonylhydrazon 115

222 mg (0.88 mmol) des nach einer Vorschrift von Zinner et al. [96] hergestellten p-Brombenzolsulfonylhydrazins wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 200 mg 6-Ketoester 111 (0.88 mmol) versetzt. Es wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Methanol abgezogen. Der Rückstand wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 390 mg Hydrazon 115 (0.849 mmol, 96.5 % d.Th.)

Smp.: 234°C

IR (KBr)
3400, 3220, 2920, 2850, 1750, 1725, 1570, 1470, 1410, 1390, 1350, 1300, 1270, 1260, 1230, 1180, 1170, 1160, 1140, 1090, 1070, 1030, 1010, 960, 930, 850, 820, 790, 750, 700, 670, 640 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum (60 MHz, DMSO-d_6) zeigte für die beiden Estergruppen Signale bei δ = 3.6 und 3.25 und damit ähnliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung wie bei 113.

8.1.11. Tosylhydrazon des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylesters 112

2.4 g Tosylhydrazin (12.8 mmol) wurden in 50 ml 2 n-Schwefelsäure gelöst und mit 2.9 g 5-Ketoester 110 (12.8 mmol) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 4.08 g Tosylhydrazon 112 (10.3 mmol, 80.8 % d.Th.)

Smp.: 114-116°C

IR (KBr)
3600, 3500, 3230, 3000, 2960, 2840, 1730, 1670, 1620, 1600, 1440, 1400, 1340, 1280, 1270, 1210, 1180, 1170, 1160, 1140, 1090, 1070, 1060, 1020, 1000, 970, 920, 880, 820, 760, 740, 710, 680, 670 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum (60 MHz, Aceton-d_6) zeigte für die beiden Estergruppen Signale bei δ = 3.75 und 3.65 und damit eine ähnliche Verschiebung wie für den 6-Ketoester 111.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{22}N_2O_6S$ (394.45 g/mol)

	ber.	gef.
% C	54.81	54.71
% H	5.62	5.69
% N	7.10	7.25

8.2. Photolysen

Die Photolysen wurden in Methanol-d_1/Methylat-Lösung bzw. D_2O/NaOD durchgeführt.
Die Untersuchung der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch in Form der Methylreste durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben auf folgenden Säulen:

20 m Marlophen, 160, 150°C
38 m OV 101, 130°C
85 m OV 101, 140°C

Zur Bestimmung der Absolutausbeute wurden die Photolysen-Lösungen mit dem 5- bzw. 6-exo-Ether 124 bzw. 122 als Standard untersucht.
Die erhaltenen Werte für das Lacton sind mit einem Faktor 1.085 aus entsprechenden Eichlösungen korrigiert.

8.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons der 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäure (Tosylhydrazin des Lactols) 107

89.4 mg Tosylhydrazon 107 (0.23 mmol) wurden in 20 ml Methanol-d_1/Methylat-Lösung (20 mg Na ~1 mmol) gelöst und 1 h bei 20°C belichtet.

Nach Beendigung der Photolyse wurde das Methanol vollständig abgezogen und der Rückstand mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Lösung wurde mit Ether extrahiert, die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet und mit Diazomethan zur Veresterung der Carbonsäuren versetzt.

Standard: 11.7 mg 5-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 124 (0.048 mmol)

20 m Marlophen

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
123	8.9	10.4	3.6
122	16.9	19.8	11.7
121	59.7	69.8	29.3

Absolutausbeute: 85.5 %

Zur Bestimmung der D-Verteilung auf die Positionen C1 und C6 des exo-Ethers 122 und des Lactons 121 durch Aufnahme von ^{2}H-NMR-Spektren mußten die Photolyseprodukte präparativ getrennt werden.
Die gaschromatographische Trennung erwies sich als nicht durchführbar. Zwar ließen sich die Produkte auf 6 m Siliconöl SE 52, 160°C, 130 ml/min, und 6 m Fluorsiliconöl QF 1, 180°C, 180 ml/min, aufgrund ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten trennen, doch zeigten die analytischen Untersuchungen der getrennten Fraktionen einen hohen Anteil an Zersetzungsprodukten.
Niedrigere Trenntemperaturen verlängerten die Retentionszeiten um ein Vielfaches (166 min für das Lacton auf 6 m QF 1, 180°C). Auf 1 m Marlophen, 180°C, 175 ml/min, wurde lediglich der Ether zurückerhalten. Das Lacton verblieb auf der Säule.
Die Trennung der Produkte erfolgte daher mit Hilfe der HPLC:

Säule: RP (10 µm) Laufmittel: CH_3OH/H_2O (60:40)
Durchfluß : 6 ml/min

Lacton 121		
+ p-Toluolsulfinsäuremethylester	9 min	
Ether 122	13.5 min	98 % rein

Da das Lacton mit dem Toluolsulfinsäuremethylester zusammenfiel, mußte dieser vor der Trennung aus der Photolysenlösung entfernt werden.
Dazu wurden die Lösungen nach dem Ansäuern mit jeweils ca. 4 g 30 % H_2O_2 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Ether extrahiert, die Etherphasen mit gesättigter Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung und Wasser gewaschen und mit Diazomethan versetzt.
Die in der sauren Lösung vorliegende Toluolsulfinsäure wurde durch dieses Verfahren zur wasserlöslichen Toluolsulfonsäure oxydiert. Der Anteil an Sulfinsäureester ging damit von ca. 45 % auf max. 0.3 % der Gesamtmischung zurück.
Das Lacton 121 konnte aus der anschließenden Trennung 100 % rein erhalten werden.

1,35 g Tosylhydrazon (3.68 mmol) wurden insgesamt in 7 Ansätzen belichtet und die Produkte auf diese Weise getrennt.

Die ^{2}H-NMR-Spektren des Ethers 122 und des Lactons 121 zeigten jeweils nur 1 Signal, dessen chemische Verschiebung auf die α-Position (endo-6) zur Methoxygruppe im Falle des exo-Ethers 122-d_6 und auf die α-Position (exo-6) im Falle des Lactons 121-d_6 hinwies. Deuterium am Brückenkopf C1 hätte ein Signal bei höherem Feld ergeben.

8.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylesters 113 und der Sulfonylhydrazone 114 und 115

50.0 mg Tosylhydrazon 113 (0.127 mmol) wurden in 10 ml Methanol-d_1/Methylat-Lösung (20 mg Na ~1.0 mmol) gelöst und 1 h bei 20°C belichtet.

Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 8.2.1.
Das analytische GC (20 m Marlophen, 160°C) zeigte neben den zu erwartenden Produkten 122 und 121 einen ungewöhnlich hohen Anteil an 6-Ketoester 111 (28 %). Weiterhin wurden mehrere unbekannte Produkte mit einem Gesamtanteil von 23 % gefunden.

Eine 2. Photolyse (42.6 mg 113) ergab unter analogen Bedingungen sogar einen Anteil von 45 % 111.
Eine Verringerung der Basenkonzentration von 1:7 (TsH:Base) auf 1:2 (TsH:Base) führte zu einem ähnlichen Ergebnis.

Bei einer weiteren Photolyse wurde die Belichtungszeit auf 10 min verkürzt. Jedoch auch hier fanden sich 30 % 111.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Verhalten des Tosylhydrazons unter Photolysebedingungen untersucht.
Dazu wurde eine geringe Menge Tosylhydrazon in 3 ml Methylat-Lösung gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das analytische GC (20 m Marlophen, 160°C) zeigte nach der üblichen Aufarbeitung die Bildung von 111.
Eine quantitative Bestimmung mit Hilfe der HPLC war nicht möglich, da 113 und 111 zusammenfielen.
Nach diesen Ergebnissen würde das Keton also nicht erst während der Photolyse, sondern bereits beim Lösen des Tosylhydrazons in der Methylat-Lösung gebildet. Dies könnte durch einen Angriff des Methylats auf die C=N-Doppelbindung erklärt werden.
Bei der photolytischen Zersetzung von Sulfonylhydrazonen erfolgt gewöhnlich die Spaltung der S-N-Bindung unter Ausbildung der Diazoverbindung und des Sulfinatanions. Diese Spaltung sollte umso leichter erfolgen, je stabiler das gebildete Sulfinatanion ist.
Zur Variation des Sulfonylrests wurde zunächst die Photolyse des 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazons 114 untersucht:

Ansatz: 50.8 mg 114 (0.099 mol)
in 10 ml Methanol/20 mg Na

Das analytische GC (20 m Marlophen, 160°C) zeigte die Bildung von ca. 72 % 6-Ketoester 111. Das Lacton 121 wurde zu ca. 10 % gebildet.

Auch bei diesem Sulfonylhydrazon ließ sich nach 1/2 h Rühren in Methylat-Lösung die Bildung des Ketons beobachten.
Der hohe Anteil von 72 % an 111 deutete darauf hin, daß die Alkylgruppen die Spaltung des Sulfonylhydrazons beschleunigten.
Einen entgegengesetzten Effekt sollte man dann bei der Photolyse des p-Brombenzolsulfonylhydrazons 115 erwarten können.

Ansatz: 50.0 mg 115 (0.11 mmol)
in 10 ml Methanol/20 mg Na

Das analytische GC (20 m Marlophen, 160°C) ergab wiederum 111 als Hauptprodukt mit 26 %, während 121 zu 19 % und 122 zu 4 % vorlag. Außerdem wurde eine Reihe unbekannter Produkte, deren Retentionszeiten mit denen aus 113 übereinstimmten, mit einem Gesamtanteil von ca. 50 % gefunden.

Als weitere Bildungsmöglichkeit von 111 ließe sich eine Oxydation der während der Photolyse gebildeten Diazoverbindung vorstellen. Diese Oxydation könnte der im Lösungsmittel und im Reaktionsgefäß vorhandene Sauerstoff bewirken (3.3.2.).

Zur Überprüfung wurde die Photolyse wie folgt durchgeführt:

20 ml Methanol wurden mit 20 mg Na versetzt und anschließend 5 min entgast. 50 mg 113 (0.127 mmol) wurden in dieser entgasten Methylatlösung gelöst und in das zuvor mit Argon gespülte Photolysegefäß umgefüllt, während der 1-stündigen Belichtungszeit wurde weiterhin Argon über die Lösung geleitet. Es wurde in der gewohnten Weise aufgearbeitet und die Produkte gaschromatographisch untersucht:

20 m Marlophen 160°C

Produkte	rel %		t_R (min)
102	17.6	(22.0)	6.8
122	13.9	(17.4)	11.7
124	3.3	(4.1)	13.9
?	7.9		14.9
111	2.1		21.3
?	0.3		22.3
?	9.9		24.0
121	45.0	(56.5)	29.3

In Klammern sind die entsprechenden Anteile ohne Berücksichtigung des Ketons und der unbekannten Produkte aufgeführt.

Da durch Verdrängen des Sauerstoffs aus dem Photolysegefäß der Anteil an 111 erheblich reduziert werden konnte, aber auch bei Einwirkung von Methylat auf das Tosylhydrazon bereits Keton gebildet wurde, tragen vermutlich sowohl der Angriff des Methylats auf das Tosylhydrazon als auch die Oxydation der Diazoverbindung zum Gesamtanteil an 111 bei.

Da durch das Auftreten des 5-exo-Ethers 124 kein geeigneter Standard in ausreichender Menge vorlag, mußte auf die Bestimmung einer Absolutausbeute verzichtet werden.
Ein analoger Ansatz (50 mg 113) führte zum gleichen Ergebnis.

Dagegen ergab die Photolyse einer größeren Menge 113 in CH_3OD/$CH_3O^{\ominus}$ wiederum einen erhöhten Anteil an 111.

Ansatz: 503.7 mg 113 (1.3 mmol)
in 40 ml CH_3OD/50 mg Na
Lösung entgast und während der Photolyse Argon durch das Belichtungsgefäß geleitet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und Ansäuern des Rückstandes wurden 4 g 30 % H_2O_2 zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.
Nach der gewohnten Aufarbeitung wurden die Produkte mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µ m) Laufmittel: Ether/Hexan (1:1)
Durchfluß : 6 ml/min

122 und 124	9 min	90.7 % 122
		9.3 % 124
121	14 min	96.7 % rein

Die ^{2}H-NMR-Spektren des Ethers und des Lactons zeigten auch hier die fast ausschließliche Bildung von 122-d_6 und 121-d_6.

Es war zwar jeweils noch 1 Peak zu erkennen, dessen chemische Verschiebung die Deutung eines Deuteriums am Brückenkopf C1 zuließ, doch erhob sich das Peakmaximum nur geringfügig über die Grundlinie. Sowohl dem Ether als auch dem Lacton ließen sich aufgrund der Integration max. 10 % an d_1-Produkt zuordnen.

8.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylesters 112

a) in $CH_3OD/CH_3O^{\ominus}$

Ansatz: 50.2 mg Tosylhydrazon 112 (0.127 mmol)
in 10 ml Methanol-d_1/20 mg Na
Belichtung: 1 h, 20°C

Standard: 16.2 mg 6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 122 (0.067 mmol)

20 m Marlophen, 160°C

Produkte	Ges %	rel %	t_R (min)
102	1.3	1.7	6.8
135	6.0	7.5	8.6
124	71.0	89.3	13.9
134	1.2	1.5	15.3

Absolutausbeute: 79.5 %

Zur Bestimmung der D-Verteilung an den Positionen C4 und C5 wurden insgesamt 642.5 mg 112 (1.63 mmol) in 3 Ansätzen belichtet, die Photolysenlösungen jeweils mit 4 g 30 % H_2O_2 oxydiert und der 5-exo-Ether 124 mit Hilfe der HPLC von den übrigen Produkten getrennt.

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether/Hexan (1:1)
Durchfluß : 6 ml/min

124 9 min 96.1 % rein

Das ^{2}H-NMR-Spektrum zeigte ca. 75 % 124-d_5 und ca. 25 % 124-d_4.

b) in D_2O/NaOD

Ansatz: 100 mg Tosylhydrazon 112 (0.25 mmol)
in 20 ml D_2O/60 mg NaOD
Belichtung: 1 h, 20°C

Die Photolysenlösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

20 m Marlophen, 160°C

Produkte	rel %	t_R (min)
102	0.4	6.8
135	10.3	8.6
133	89.3	46.1

Die Produkte wurden mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether
Durchfluß : 8 ml/min

135 + Sulfinsäuremethylester	5.5 min	
133	8.5 min	100 % rein

Insgesamt wurden 700 mg 112 (1.77 mmol) belichtet und der entstandene Alkohol 133 abgetrennt.
Das ^{2}H-NMR-Spektrum des 5-exo-Alkohols zeigte eine D-Verteilung von ca. 57 % 133-d_5 und ca. 43 % 133-d_4.
Um die Verseifung des Esters zu überprüfen, wurde die alkalische Lösung vor dem Ansäuern mit Ether extrahiert. Das analytische GC zeigte keines der nach der sauren Aufarbeitung und Veresterung gefundenen Produkte.
Ein Kontrollversuch, bei dem eine geringe Menge 112 in H_2O/NaOH-Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, führte zum gleichen Ergebnis. Nach dem Ansäuern wurde mit Ether extrahiert, die Etherphasen getrocknet und eingeengt. Der Rückstand zeigte im NMR eine deutliche Abnahme des Esteranteils.
Nach diesen Befunden konnte davon ausgegangen werden, daß der gesamte Ester während der Photolyse verseift worden war, und daher vermutlich statt des Diestertosylhydrazons das entsprechende Dicarboxylat belichtet worden war.

8.3. Vergleichssubstanzen

8.3.1. 5- und 6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 122 und 124

5.5 g (24.1 mmol) des unter 8.1.8. erhaltenen Gemisches der 5- und 6-exo-Alkohole 108 und 109 wurden in 100 ml Ether gelöst und mit Diazomethan/BF_3-Etherat zur Veretherung des Alkohols versetzt.

Ausbeute: 5.4 g 5,6-exo-Ether 122 und 124 (22.3 mmol, 92.5 % d.Th.)

analytisches GC:

Produkte	85 m OV 101, 140°C	20 m Marlophen, 160°C	Anteil
6-exo-Ether 122	43.1	11.7	62.4 %
5-exo-Ether 124	48.3	13.9	37.6 %

Die Zuordnung erfolgte nach der Produktverteilung der Alkohole (8.1.8.) und den Photolyseergebnissen.
Die beiden Ether wurden gaschromatographisch getrennt:

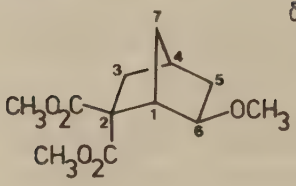
Säule: 2.5 m Marlophen, 180°C, Durchfluß: 110 ml/min

122	152 min	100 % rein
124	183 min	97.2 % rein

6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 122:

IR (Film)
2950 2880, 2820, 1730, 1430, 1380, 1310, 1290, 1250, 1220, 1150, 1120, 1105, 1070, 1040, 1010, 965, 950, 910, 880, 860, 830, 780, 760, 740, 690, 655 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.7	s	3	2-CO_2CH_3
3.65	s	3	2-CO_2CH_3
3.15	s	3	6-OCH_3
3.0	m	1	6-H
2.8	m	1	1-H
2.2	m	1	4-H
2.0-1.3	Komplex	6	3,5,7-H

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}O_5$ (242.23 g/mol)

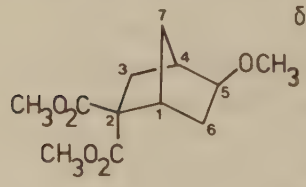
	ber.	gef.
% C	59.49	59.57
% H	7.49	7.41

122 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der Tosylhydrazone 107 und 113 auf.

5-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 124:

IR (Film)
2960, 2880, 2820, 1730, 1435, 1370, 1260, 1220, 1170, 1150, 1110, 1080, 1060, 1000, 970, 950, 910, 890, 820, 780, 760, 690 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.65	s	6	2,2-CO_2CH_3
3.2	s+m	4	5-OCH_2, 5-H
2.8	m	1	1-H
2.3	m	1	4-H
2.0-1.3	Komplex	6	3,6,7-H

Elementaranalyse: $C_{12}H_{18}O_5$ (242.23 g/mol)

	ber.	gef.
% C	59.49	59.54
% H	7.49	7.38

124 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der Tosylhydrazone 112 und 113 auf.

8.3.2. Lacton der 6-endo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäure 121

1 g Jodlacton 104 (3.3 mmol) wurde in 50 ml Essigester gelöst, mit 1 g Lutidin (9.8 mmol) und 1 g Palladium auf Kohle versetzt und 2 Tage hydriert (Anfangsdruck 5 atm). Anschließend wurde der Essigester abgezogen und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Etherphase wurde mehrmals mit verd. HCl zur Entfernung des Lutidins gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und mit Diazomethan versetzt.

Ausbeute: 420 mg Lacton 121 (2.14 mmol, 65 % d.Th.)

analytisches GC: 85 m OV 101, 140°C

unbekannt	27.1 min	25 %
121	45.6 min	75 %

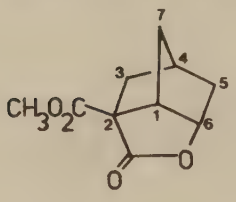
Das Lacton wurde gaschromatographisch abgetrennt:

Säule: 6 m Siliconöl SE 52, 160°C, Durchfluß: 125 ml/min

121 . 65 min 99 % rein

IR (Film)
2950, 2880, 1770, 1730, 1440, 1350, 1330, 1310, 1270, 1260, 1220, 1190, 1150, 1120, 1080, 1000, 950, 900, 860, 845, 830, 800, 780, 720, 690, 650 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.8	m	1	6-H
3.7	s	3	2-CO_2CH_3
3.5	m	1	1-H
2.5	m	1	4-H
2.4-1.5	Komplex	6	3,5,7-H

Elementaranalyse: $C_{10}H_{12}O_4$ (196.206 g/mol)

	ber.	gef.
% C	61.21	60.71
% H	6.16	6.24

121 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der Tosylhydrazone 107 und 113 auf.
121 wurde ebenfalls gebildet bei der Oxymercurierung des Olefins 103 und bei der Reduktion des Lactols 106 mit $NaBH_4$.

8.3.3. 5-endo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 134

2.0 g (8.85 mmol) des unter 8.1.9. erhaltenen Gemisches der 5- und 6-Ketoester 110 und 111 wurden in 50 ml abs.Methanol gelöst und mit 1 g NaOH und 0.334 g $NaBH_4$ (8.85 mmol) 5 h unter Rückfluß erhitzt.
Anschließend wurde das Methanol abgezogen, der Rückstand mit 2 n-Schwefelsäure neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und mit Diazomethan/BF_3-Etherat versetzt.

analytisches GC: 20 m Marlophen, 160°C

5-exo-Ether 124	13.9 min	1.9 %
5-endo-Ether 134	15.3 min	34.0 %
Lacton 121	29.3 min	64.1 %

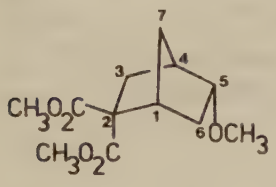
Der endo-Ether 134 wurde mit Hilfe der HPLC abgetrennt:

Säule: RP (10 µ m) Laufmittel: CH_3OH/H_2O (60:40)
Durchfluß : 4 ml/min

121	10 min	
134	18 min	100 % rein

IR (Film)
2950, 2880, 1730, 1435, 1360, 1260, 1230, 1150, 1130, 1090, 1070, 1010, 990, 950, 870, 820, 770, 740 cm^{-1}

NMR 60 MHz (CCl_4)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.65	s	6	2,2-CO_2CH_3
3.6	m	1	5-H
3.2	s	3	5-OCH_3
2.6	m	1	1,4-H
2.4	m	1	
2.7-1.0	Komplex	6	3,6,7-H

134 wurde als Photolyseprodukt bei der Belichtung des Tosylhydrazons 112 gefunden.

Eine entsprechende Darstellung des 6-endo-Methoxybicyclo-[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonsäuremethylesters gelang nicht. Wie im Falle des 6-Ketoesters 79 entstand auch aus 111 das Lacton 121.

8.3.4. Tricyclo[2.2.1.$0^{3.5}$]heptan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 135

Die Darstellung des Tricyclus 135 erfolgte analog der Vorschrift in 7.3.8.

Ansatz: 50 mg Tosylhydrazon 112 (0.13 mmol)

analytisches GC: 20 m Marlophen, 160°C 8.6 min

Das gefundene Produkt stimmte mit dem in der Photolyse von 112 gebildeten überein.

Eine Abtrennung und Reinigung des Esters gelang wegen des hohen Diglyme-Anteils nicht (s. 7.3.8.).

9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.

9.1. Tosylhydrazone der 5- und 6-Oxo-2-methylbicyclo-[2.2.1]heptan-2-carbonitrile 144, 145, 150 und 151

9.1.1. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitrile 138 und 139

Die exo,endo-Isomeren des 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitrils wurden entsprechend einer Vorschrift von Mellor und Webb [56] dargestellt.

Ansatz: 134.4 g Methacrylsäurenitril (2.0 mol)

Ausbeute: 65.16 g 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitrile 138 und 139 (0.5 mol, 25 % d.Th., 66 % d.Lit.)

Kp_{12}: 78-83°C

analytisches GC: 20 m Marlophen, 100°C

exo-Nitril	138	9.4 min	78.4 %
endo-Nitril	139	12.1 min	21.6 %

Der Anteil der Isomeren entsprach den Literaturangaben [76,77].

Die beiden Nitrile wurden gaschromatographisch getrennt:

Säule: 2 m Carbowax (HUPE + BUSCH) 160°C
Durchfluß: 250 ml/min

exo-Nitril	138	55 min	100 % rein
endo-Nitril	139	73 min	100 % rein

Ausbeute: 18.4 g 138
4.6 g 139

IR ($CDCl_3$) 138
3060, 2980, 2880, 2230, 1450, 1410, 1380, 1340, 1280, 1260, 1210, 1140, 1130, 1070, 1020, 980, 900, 860, 850, 820, 730, 650 cm^{-1}

IR ($CDCl_3$) 139
3150, 3060, 2960, 2880, 2240, 1470, 1450, 1380, 1340, 1280, 1260, 1230, 1190, 1110, 1070, 1030, 980, 970, 910, 840, 820, 730, 650 cm^{-1}

9.1.2. 5- und 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitril 140 und 141

2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonitril 138 wurde in der üblichen Weise hydroboriert.

Ansatz: 8.63 g exo-Nitril 138 (64.8 mmol)

Die Boralkylverbindung wurde mit Natriumdichromatlösung oxydiert (2 h Rückfluß s. 5.6.).

Ausbeute (roh): 7.7 g 5- und 6-Ketonitril 142 und 143
(51.6 mmol, 79.6 % d.Th.)

analytisches GC: 20 m Marlophen, 160°C

Olefin 138	3.5 min	4.1 %
6-Ketonitril 143	8.1 min	69.1 %
5-Ketonitril 142	10.25 min	26.8 %

Die beiden Ketonitrile konnten mit Hilfe der HPLC getrennt werden:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: THF/Hexan (1:9)
Durchfluß : 6.0 ml/min

143	21 min	99.6 % rein
142	25 min	98 % rein

Um Lösungsmittelreste (hochsiedende Anteile) vollständig zu entfernen, wurden beide Ketone nochmals gaschromatographisch gereinigt:

Säule: 0.5 m Carbowax, 150°C, Durchfluß: 170 ml/min

143	30 min	100 % rein
142	45 min	100 % rein

Trotz der unterschiedlichen Retentionszeiten ließen sich die beiden Isomeren aufgrund des hohen Anteils an 143 nicht direkt gaschromatographisch trennen. Beide Fraktionen waren jeweils mit dem anderen Isomeren verunreinigt.

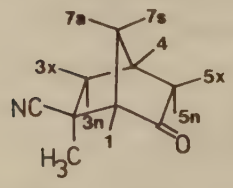
Das Produkt bei t_R= 8.1 min (20 m Marlophen, 160°C) erwies sich als 6-Ketonitril 143:

Ausbeute (nach HPLC- und GC-Trennung): 1.3 g 143 (8.7 mmol)

Smp.: 87-89°C

IR (KBr)
2980, 2910, 2230, 1750, 1470, 1450, 1410, 1390, 1310, 1300, 1290, 1280, 1250, 1180, 1170, 1140, 1100, 1070, 1020, 920, 910, 850, 820, 760 cm^{-1}

NMR 250 MHz (Aceton-d_6) Abb. 1



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
2.82	m	1	4
2.68	s	1	1
2.43	ddd, 13.3 Hz 5.0 Hz 3.0 Hz	1	3x
2.20	ddd, 18.3 Hz 5.0 Hz 3.4 Hz	1	5x
2.06	Komplex	2	7a,s
1.80	ddd, 18.3 Hz 3.7 Hz	1	5n
1.62	ddd, 13.3 Hz 2.7 Hz	1	3n
1.33	s	3	2-CH_3

Die Zuordnung als 6-Ketonitril gelang über die Aufspaltung der Brückenkopfprotonen an C1 und C4. Das Proton an C1 zeigte aufgrund fehlender Kopplungsmöglichkeiten ein breites Singulett bei δ = 2.68. Das Signal bei δ = 2.82 für das Proton an C4 dagegen wurde von den benachbarten exo-Protonen an C5 und C3 aufgespalten.

Abb. 1

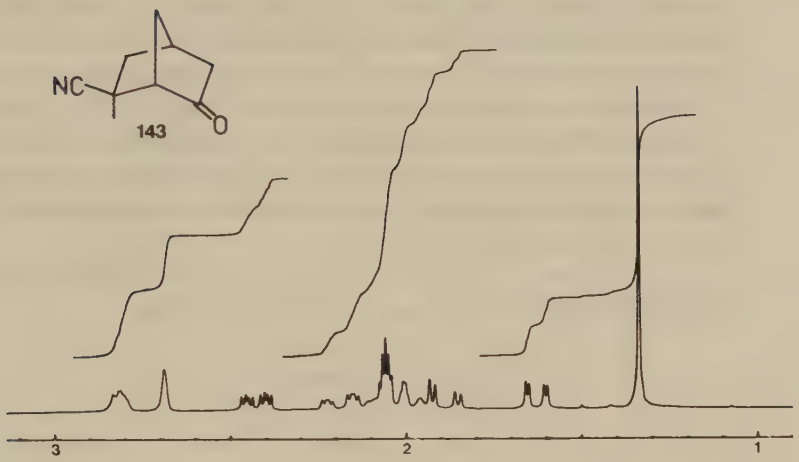
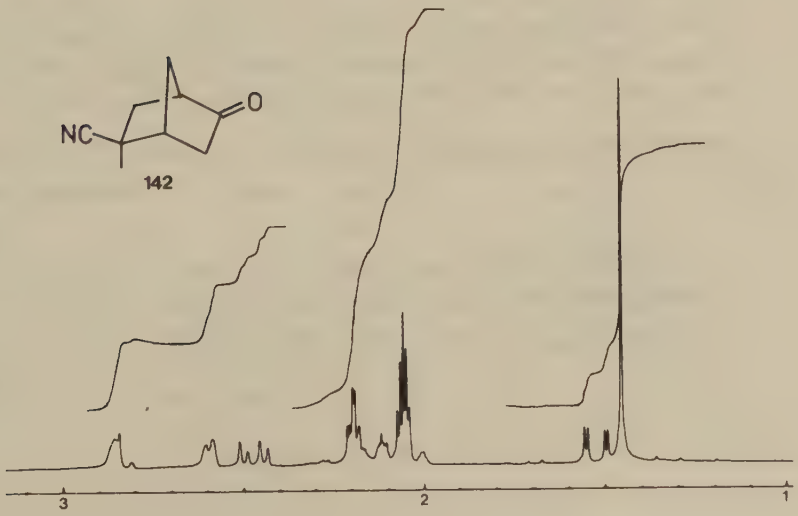


Abb. 2



Die chemische Verschiebung für die Brückenkopfprotonen entsprach der für Norcampher [97]. Der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe verschiebt das 4-H-Signal zu tieferem Feld als das 1-H-Signal. Analog zum Norcampher zeigte das 5-exo-Proton eine größere geminale Kopplungskonstante als das 3-exo-Proton. So konnte das Oktett bei δ = 2.2 dem 5-exo-Proton (J= 18.3 Hz) und das Oktett bei δ = 2.43 dem 3-exo-Proton (J= 13.3 Hz) zugeordnet werden. Die direkte Nachbarschaft zur exo-Nitrilgruppe an C2 verschob das Signal für das 3-exo-Proton zu tieferem Feld.

Elementaranalyse: $C_9H_{11}NO$ (149.19 g/mol)

	ber.	gef.
% C	72.46	72.59
% H	7.43	7.47
% N	9.39	9.28

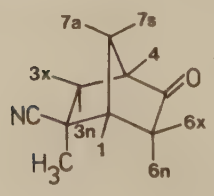
Das Produkt bei t_R= 10.25 min (20 m Marlophen, 160°C) konnte als 5-Ketonitril 142 identifiziert werden.

Ausbeute (nach HPLC- und GC-Trennung): 970 mg 142 (6.5 mmol)

Smp.: 116-117°C

IR (KBr)
3480, 2980, 2880, 2230, 1740, 1460, 1450, 1410, 1390, 1320, 1310, 1290, 1270, 1210, 1180, 1160, 1110, 1090, 1060, 1010, 990, 940, 930, 920, 910, 880, 800, 770, 700, 640 cm^{-1}

NMR 250 MHz (Aceton-d_6) Abb. 2



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
2.85	m	1	1
2.60	m	1	4
2.46	dd, 13.3 Hz 6.0 Hz	1	3x
2.20-2.00	Komplex	4	7a,s, 6x,n
1.53	dd, 13.3 Hz 2.5 Hz	1	3n
1.45	s	3	2-CH_3

Im Gegensatz zum 6-Ketonitril 143 zeigen die Signale für die Brückenkopfprotonen bei δ = 2.85 und 2.60 eine deutliche Aufspaltung durch Kopplung mit dem 3-exo- bzw. 6-exo-Proton.

Der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe an C5 verschob hier jedoch das Proton an C1 zu tieferem Feld [97] (δ = 2.85). Das Signal bei δ = 2.46 konnte aufgrund seiner chemischen Verschiebung (Nachbarschaft zu 2-exo-Nitril) und seiner Kopplungskonstante von J= 13.3 Hz dem 3-exo-Proton zugeordnet werden. Die Protonen an C6 und an C7 fielen zusammen.

Elementaranalyse: $C_9H_{11}NO$ (149.19 g/mol)

	ber.	gef.
% C	72.46	72.48
% H	7.43	7.41
% N	9.39	9.32

9.1.3. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitrils 144

0.9 g 6-Ketonitril 143 (6 mmol) wurden in 20 ml abs.Methanol gelöst und mit 1.1 g p-Toluolsulfonylhydrazin (6 mmol) versetzt. Es wurden 10 Tropfen einer 1.03 m-Methanol/HCl-Lösung zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Methanol abgezogen und der Rückstand aus reinem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.05 g Tosylhydrazon 144 (3.3 mmol, 55 % d.Th.)

Smp.: 218-219°C

IR (KBr)
3400, 3200, 2980, 2880, 2230, 1600, 1490, 1450, 1400, 1340, 1310, 1300, 1290, 1280, 1220, 1180, 1170, 1120, 1110, 1090, 1030, 1020, 940, 910, 870, 840, 820, 800, 770, 710, 680, 660 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	60.54	60.65
% H	6.03	6.14
% N	13.24	13.16

9.1.4. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitrils 145

Das 5-Ketonitril 142 wurde wie unter 9.1.3. mit p-Toluolsulfonylhydrazin umgesetzt.

Ansatz: 200 mg 142 (1.34 mmol)

Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O (1:9) umkristallisiert.

Ausbeute: 180.7 mg Tosylhydrazon 145 (0.57 mmol, 42.5 % d.Th.)

Smp.: 143°C

IR (KBr)
3400, 3200, 2880, 2230, 1670, 1600, 1450, 1430, 1400, 1330, 1190, 1150, 1120, 1110, 1020, 1010, 960, 940, 820, 750, 710, 670, 650 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	60.54	60.40
% H	6.03	6.00
% N	13.24	13.26

9.1.5. 5- und 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitril 148 und 149

Das 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonitril 139 wurde in der üblichen Weise hydroboriert.

Ansatz: 6.7 g endo-Nitril 139 (50.3 mmol)

Die Boralkylverbindung wurde mit Natriumdichromatlösung oxydiert (2 h Rückfluß, s. 5.6.).

Ausbeute (roh): 5.72 g 5- und 6-Ketonitril 148 und 149
(38.3 mmol, 76.2 % d.Th.)

analytisches GC: 20 m Marlophen, 160°C

5-Ketonitril 148	14.0 min	43.3 %
6-Ketonitril 149	20.1 min	56.7 %

Trennung der beiden Ketone mit Hilfe der HPLC:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: THF/Hexan (20:80)
Durchfluß : 4.8 ml/min

148	34 min	100 % rein
149	39 min	100 % rein

Die unterschiedlichen Retentionszeiten ließen zwar eine Trennung der Ketone zu, doch wurde der Injektor und die Kapillaren durch die schlechte Löslichkeit der Ketone im Laufmittel fortwährend verstopft. Auf eine Trennung mittels HPLC mußte daher verzichtet werden.
Die präparative Trennung gelang auf 0.5 m Carbowax bei 170°C.
Durchfluß: 170 ml/min:

148	35 min	100 % rein
149	61 min	100 % rein

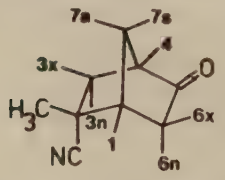
Das Produkt bei t_R= 14.0 min (20 m Marlophen, 160°C) erwies sich als 5-Ketonitril 148:

Ausbeute (nach GC-Trennung): 625.5 mg 148 (4.2 mmol)

Smp.: 75°C

IR (KBr)
2940, 2230, 1740, 1470, 1450, 1410, 1380, 1300, 1270, 1250, 1210, 1200, 1170, 1140, 1120, 1110, 1070, 1020, 990, 930, 920, 890, 860, 810, 760, 750 cm^{-1}

NMR 250 MHz (Aceton-d_6) Abb. 4



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
2.70	m	1	1
2.58	m	1	4
2.30-1.90	Komplex	6	3x,n, 7a,s, 6x,n
1.55	s	3	2-CH_3

Analog zum 5-Ketonitril 142 zeigten die Signale für die beiden Brückenkopfprotonen eine deutliche Aufspaltung. Die Carbonylgruppe verschiebt auch hier das Proton an C1 zu tieferem Feld.

Elementaranalyse: $C_9H_{11}NO$ (149.19 g/mol)

	ber.	gef.
% C	72.46	72.54
% H	7.43	7.45
% N	9.39	9.46

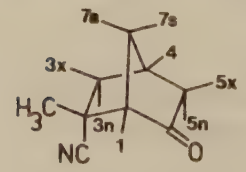
Das Produkt bei t_R= 20.1 min (20 m Marlophen, 160°C) erwies sich als 6-Ketonitril 149:

Ausbeute (nach GC-Trennung): 0.8 g 149 (5.4 mmol)

Smp.: 64°C (wachsartig)

IR (KBr)
2940, 2230, 1740, 1470, 1450, 1410, 1380, 1300, 1270, 1250, 1210, 1200, 1170, 1140, 1120, 1100, 1070, 1020, 990, 930, 920, 890, 860, 810, 760, 750 cm^{-1}

NMR 250 MHz (Aceton-d_6) Abb. 3



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
2.78	m	1	4
2.53	s,breit	1	1
2.20	ddd,18.0 Hz	1	5x
	5.0 Hz		
	2.5 Hz		
2.10-1.80	Komplex	5	3x,n, 7a,s, 5n
1.50	s	3	2-CH_3

Abb. 3

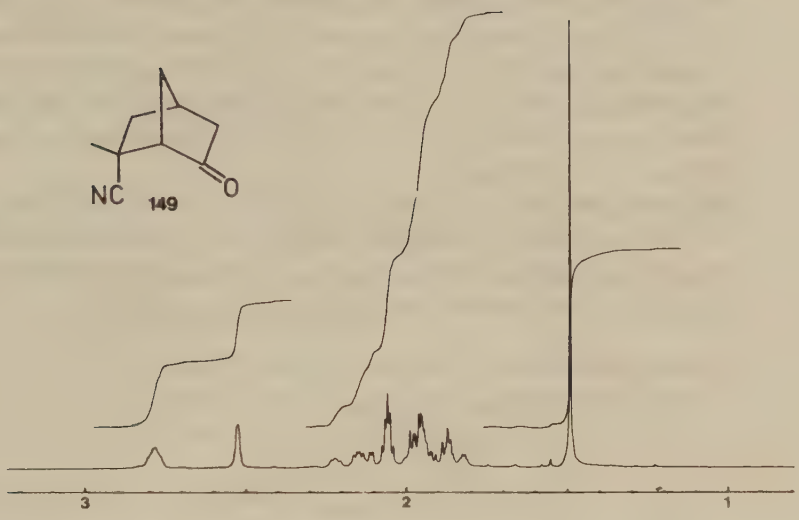
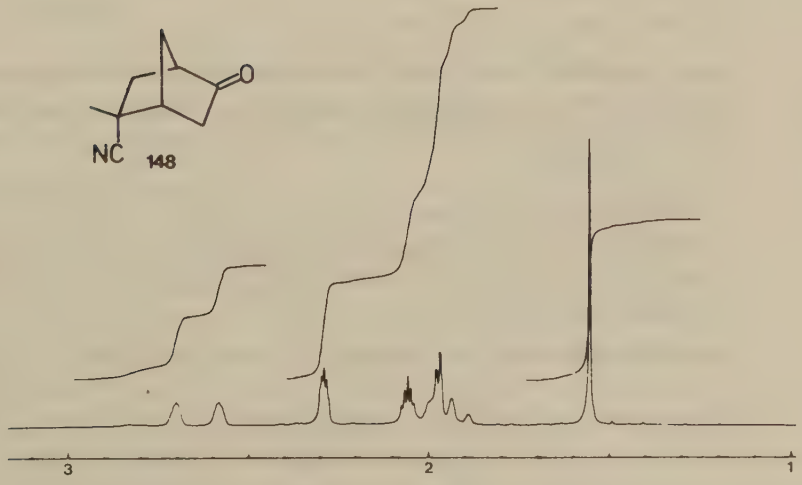


Abb. 4



Analog zum 6-Ketonitril 143 zeigte das Proton an C1 bei δ = 2.53 ein Singulett, während das Signal für das Brückenkopfproton an C4 durch Kopplung mit den benachbarten exo-Protonen an C3 und C5 eine Aufspaltung aufwies. Die chemische Verschiebung wurde auch hier durch den Einfluß der Carbonylgruppe [97] bestimmt.
Die Form des Signals bei δ = 2.18 und die Aufspaltung von J= 18 Hz zeigte die Nachbarschaft zur Carbonylgruppe und somit das 5-exo-Proton. Die restlichen Protonen an C3 und C5 überlagerten sich im Bereich von δ = 2.1-1.8.

Elementaranalyse: $C_9H_{11}NO$ (149.19 g/mol)

	ber.	gef.
% C	72.46	72.54
% H	7.43	7.45
% N	9.39	9.46

9.1.6. Tosylhydrazon des 6-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonitrils 150

Das 6-Ketonitril 149 wurde wie unter 9.1.3. mit p-Toluolsulfonylhydrazin umgesetzt.

Ansatz: 300 mg 149 (2 mmol)

Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 410 mg Tosylhydrazon 150 (1.3 mmol, 64.6 % d.Th.)

Smp.: 192-193°C

IR (KBr)
3400, 3220, 2980, 2230, 1600, 1490, 1460, 1400, 1350, 1300, 1200, 1190, 1180, 1100, 1030, 940, 920, 910, 830, 820, 770, 710, 680, 660 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	60.54	60.67
% H	6.03	5.97
% N	13.24	13.40

9.1.7. Tosylhydrazon des 5-Oxo-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-endo-carbonitrils 151

Das 5-Ketonitril 148 wurde analog 9.1.3. mit p-Toluolsulfonylhydrazin umgesetzt.

Ansatz: 200 mg 148 (1.34 mmol)

Das Rohprodukt wurde aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 290 mg Tosylhydrazon 151 (0.91 mmol, 68.2 % d.Th.)

Smp.: 156°C (Zersetzung bei 164°C)

IR (KBr)
3400, 3220, 2980, 2230, 1600, 1420, 1350, 1180, 1170, 1100, 1020, 820, 750, 690 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.41 g/mol)

	ber.	gef.
% C	60.54	60.39
% H	6.03	6.08
% N	13.24	13.27

9.2. Photolysen

Die Photolysen der Tosylhydrazone erfolgten jeweils in 0.2 n-Natronlauge. Dazu wurde die angegebene Menge an Tosylhydrazon in 20 ml 0.2 n-Natronlauge gelöst und 1 h bei 20°C belichtet.

Die Photolysenlösung wurde mit Ether extrahiert, die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Die gaschromatographische Analyse erfolgte auf 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C (Trägergas: Wasserstoff).
Die Retentionszeiten verkürzten sich durch die thermische Instabilität (s. 9.3.1.) des Säulenmaterials mit zunehmender Betriebsdauer.
Die relativen Ausbeuten wurden bestimmt durch die Berechnung der Peakflächen (Höhe x Halbwertsbreite).

Da kein geeigneter Standard vorlag, mußte auf die Bestimmung der Absolutausbeute verzichtet werden.
Produkte, die auf eine Verseifung der Nitrilgruppe hätten schließen lassen, wurden nicht gefunden.

9.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitrils 144

Ansatz: 53.8 mg Tosylhydrazon 144 (0.17 mmol)

40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

Produkte	rel %	t_R (min)
147	9.9	222
146	15.4	282
159	3.1	288
141	51.2	347
140	20.4	364

Eine zweite (54.5 mg 144, 0.17 mmol) und eine dritte (102 mg 144, 0.32 mmol) Photolyse führten zum gleichen Ergebnis.

9.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-2-endo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitrils 145

Ansatz: 55.8 mg Tosylhydrazon 145 (0.176 mmol)

40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

Produkte	rel %	t_R (min)
146	46.8	282
164	6.0	287
140	47.2	364

Eine zweite Photolyse (60 mg 145, 0.19 mmol) führte zum gleichen Ergebnis.

9.2.3. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-2-exo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitrils 150

Ansatz: 60.0 mg Tosylhydrazon 150 (0.19 mmol)

40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

Produkte	rel %	t_R (min)
147	89.8	222
146	5.3	282
141	1.2	347
140	3.7	364

Der zu erwartende 6-endo-Alkohol 161 wurde nicht gefunden. Eine zweite Photolyse (60.0 mg 150) führte zum gleichen Ergebnis.

9.2.4. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-2-exo-methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitrils 151

Ansatz: 62.6 mg Tosylhydrazon 151 (0.197 mmol)

40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

Produkte	rel %	t_R (min)
146	55.0	282
140	43.7	364
165	1.3	402

Eine zweite Photolyse (46.7 mg 151, 0.15 mmol) führte zum gleichen Ergebnis.

9.3. Vergleichssubstanzen

9.3.1. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-exo-carbonitril 140 und 141

2-endo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonitril 138 wurde wie unter 9.1.2. hydroboriert.

Ansatz: 1.0 g exo-Nitril 138 (7.5 mmol)

Die Oxydation der Boralkylverbindung erfolgte wie unter 9.1.2. durch Zugabe von Chromatlösung. Da die primär gebildeten Alkohole rasch zu den entsprechenden Ketonen 142 und 143 weiter oxydiert wurden, rührte man hier lediglich 1/2 h bei 0°C (s. 5.6.).

Ausbeute (roh): 0.92 g Alkoholgemisch 140 und 141 (6.1 mmol)

Das analytische GC (20 m Marlophen, 160°C) zeigte einen Anteil von ca. 25 % für die Ketone 142 und 143 und ca. 75 % für die beiden Alkohole. Da 140 und 141 auf dieser Säule wie auch auf Carbowax und Sp 1000 jedoch nicht getrennt wurden, und ihr Gesamtanteil aufgrund einer völlig unsymmetrischen Peakform nur annähernd bestimmt werden konnte, wurden die Untersuchungen auf Triscyanoethoxypropan vorgenommen:

40 m 1,2,3-Tris(2-cyanoethoxy)propan, 112°C (Trägergas H_2)

6-Ketonitril 143	127 min	36.0 %
5-Ketonitril 142	223 min	7.7 %
6-exo-Alkohol 141	464 min	44.6 %
5-exo-Alkohol 140	486 min	11.7 %

Die langen Retentionszeiten von über 8 h und die unterschiedlichen Peakformen machten eine Integratorauswertung unmöglich. Der prozentuale Anteil wurde durch Bestimmung der Peakflächen (Höhe x Halbwertsbreite) erhalten.
Die Untersuchung auf Triscyanoethoxypropan wurde durch die Flüchtigkeit dieses Materials erschwert. Oberhalb 100°C (die Untersuchungen erfolgten bei 112°C) wurde ständig stationäre Phase abgegeben. Unterstützt wurde diese Instabili-

tät noch durch die außergwöhnlich hohe Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Wasserstoff (Totzeit ca. 20 sec.).

So verringerte sich die Retentionszeit im Verlaufe der Bearbeitung für das gesamte System um ca. 1.5 h. Die Trennqualität wurde dadurch jedoch nicht wesentlich verschlechtert.

Die Wahl einer Temperatur unterhalb von 100°C ließ eine Auswertung von Produkten 10 % durch die drastisch verbreiterten Peaks nicht mehr zu.

Die beiden isomeren Alkohole wurden mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: THF/Hexan (30:70)
Durchfluß : 8.8 ml/min

141	10 min	100 % rein
140	12 min	93.4 % rein

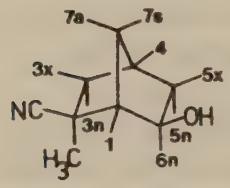
Die Abtrennung der Lösungsmittelreste über eine präparative GC-Säule gelang nicht. Selbst bei 0.35 m Marlophen, 180°C, verblieben die Alkohole auf der Säule.
Zur weiteren Reinigung wurde daher versucht, die Alkohole aus Ether/Pentan umzukristallisieren.
Der 6-exo-Alkohol 141 kristallisierte aus einem Ether/Pentan-Gemisch (1:2) bei -18°C in langen feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels und Aufwärmen auf Raumtemperatur bereits überschritten wurde.
Eine Sublimation gelang nicht.

Die Identifizierung von 140 und 141 erfolgte durch Vergleich der NMR-Spektren und durch Oxydation zu den Ketonen 142 und 143.

6-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitril 141

IR (Film)
3400, 2960, 2880, 2230, 1450, 1390, 1350, 1320, 1290, 1270, 1200, 1140, 1090, 1050, 1030, 1010, 990, 960, 920, 870, 860, 840, 790, 770 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.1	m	1	6n
2.4	s,breit	1	1
2.3	m	1	4
2.1	ddd,12.4 Hz 4.3 Hz 2.7 Hz	1	3x
2.05	s,breit	1	OH
1.83	m	1	7s
1.70	m	1	7a
1.64	ddd,13.7 Hz 6.7 Hz 2.7 Hz	1	5n (z.T.von 7a überlagert
1.40	m	1	5x
1.35	s	3	2-CH_3
1.05	dd,12.4 Hz 2.7 Hz	1	3n

Eine richtige Elementaranalyse ließ sich nicht erhalten, da die Lösungsmittelreste aus der HPLC-Trennung nicht vollständig entfernt werden konnten.
141 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 6-Tosylhydrazone 144 und 150 auf.

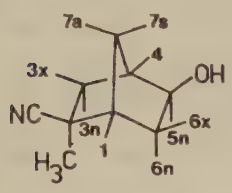
5-exo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitril 140:

Der 5-exo-Alkohol 140 wurde nach dem Umkristallisieren aus Ether/Pentan mehrmals im Vakuum sublimiert.

Smp.: 59-61°C

IR (KBr)
3430, 2960, 2880, 2230, 1450, 1350, 1310, 1290, 1280, 1270, 1200, 1130, 1090, 1050, 1040, 1010, 990, 940, 920, 880, 870, 770 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.67	m	1	5n
2.40	d, 3.8 Hz	1	1
2.21	m	1	4
2.14	dd, 12.6 Hz 5.0 Hz	1	3x
2.05	ddd, 14.4 Hz 6.8 Hz 1.9 Hz	1	6x
1.91	s, breit	1	OH
1.80	m	2	7a, s
1.30	m	1	6n
1.30	s	3	$2\text{-}CH_3$ überlag.
0.96	dd, 12.6 Hz 1.25 Hz	1	3n

Die Aufspaltung der Signale für die Brückenkopfprotonen zeigt jeweils die Position der OH-Gruppe an. Während das Proton an C1 des 6-Alkohols 141 keine Kopplungsmöglichkeit hat und daher als Singulett bei δ = 2.4 erscheint, wird das Signal für das Proton an C1 des 5-Alkohols 140 durch das 6-exo-Proton aufgespalten.

Elementaranalyse: $C_9H_{13}NO$ (151.20 g/mol)

	ber.	gef.
% C	71.49	71.29
% H	8.67	8.52
% N	9.26	9.34

140 trat als Photolyseprodukt aller 4 Tosylhydrazone 144, 150, 145 und 151 auf.

9.3.2. 5- und 6-exo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitril 146 und 147

Das 2-exo-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonitril 139 wurde analog 9.1.5. hydroboriert.

Ansatz: 0.6 g endo-Nitril 139 (4.5 mmol)

Zur Oxydation der Boralkylverbindung wurde die Reaktionsmischung mit Chromatlösung 1/2 h bei 0°C gerührt (s. 5.6.).

Ausbeute: 550 mg Alkoholgemisch 146 und 147 (3.64 mmol, 80.9 % d.Th.)

analytisches GC: 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

5-Ketonitril	148	88 min	5.0 %
6-exo-Alkohol	147	297 min	56.6 %
5-exo-Alkohol	146	374 min	25.3 %
6-Ketonitril	149	389 min	13.1 %

Die Alkohole wurden mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µ m) Laufmittel: THF/Hexan (30:70)
Durchfluß : 8.8 ml/min

	147	8.5 min	99.5 % rein
Ketone +	146	10.5 min	

Der 5-exo-Alkohol 146 und die beiden Ketone fielen unter diesen Bedingungen zusammen. Auch eine Erhöhung des Hexananteils brachte keine Trennung.

Säule: RP (10 µ m) Laufmittel: Methanol/H_2O (40:60)
Durchfluß : 2.5 ml/min

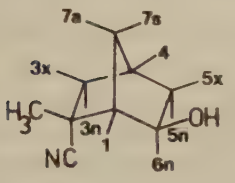
146	27.5 min	96 % rein
Ketone	29.0 min	

Das Produkt bei t_R= 297 min (40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C) erwies sich als 6-exo-Alkohol 147:

Smp.: 37-39°C (nach Umkristallisation aus Ether/Pentan)

IR (Film)
3400, 2960, 2860, 2230, 1450, 1380, 1350, 1310, 1280, 1270, 1250, 1220, 1190, 1110, 1010, 1060, 1020, 1000, 980, 930, 920, 910, 890, 850, 790, 770 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



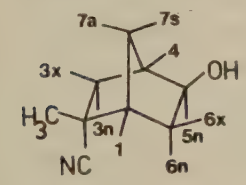
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.4	m	1	6n
2.35	m	1	4
2.13	s,breit	1	1
1.85-1.65	Komplex	5	7a,s, 3n, 5n, HO
1.50-1.35	Komplex	2	3x, 5x
1.40	s	3	2-CH_3

Zur zusätzlichen Identifizierung wurde eine kleine Menge Alkohol mit Chromatlösung oxydiert. Das analytische GC zeigte die Bildung des entsprechenden 6-Ketonitrils 149.
147 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung der 6-Tosylhydrazone 144 und 150 auf.
Das Produkt bei t_R= 374 min (40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C) erwies sich als 5-exo-Alkohol 146:

Eine Umkristallisation und Sublimation gelang nicht.

IR ($CDCl_3$)
3600, 3400, 2960, 2780, 2250, 1450, 1390, 1270, 1100, 1040, 810 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.90	m	1	5n
2.35	m	1	6x
2.20	m	2	1,4
1.80-0.90	Komplex	6	7a,s, 3x,n, 6x, HO
1.40	s	3	2-CH_3

Das NMR-Spektrum zeigte eine Reihe von Verunreinigungen (Lösungsmittelreste aus der HPLC-Trennung), die eine genauere Zuordnung erschwerten.

Ein Vergleich mit dem 6-exo-Alkohol 147 bestätigte jedoch die 5-exo-Position des vorliegenden Alkohols. Das Brückenkopfproton an C1 in 147 zeigte wie im Falle des exo-Nitrils 141 ein breites Singulett, während das Proton an C1 im 5-exo-Alkohol 146 durch Kopplung mit dem 6-exo-Proton ein aufgespaltenes Signal zeigte. Die Signale für die Protonen an C1 und C4 in 146 fielen jedoch zusammen.
Zur zusätzlichen Identifizierung wurde eine kleine Menge 146 zum 5-Ketonitril 148 oxydiert.

Für eine Elementaranalyse reichte die Reinheit beider Alkohole nicht aus.
146 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung aller 4 Tosylhydrazone 144, 150, 145 und 151 auf.

9.3.3. 6-endo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitril 159

250 mg 6-Ketonitril 143 (1.7 mmol) wurden in 10 ml abs.Methanol gelöst und mit 150 mg $NaBH_4$ (4.0 mmol) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Methanol abgezogen und der Rückstand mit 2 n-Schwefelsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit Ether extrahiert und die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet.

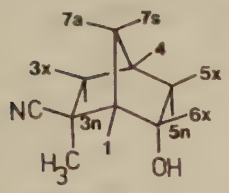
Ausbeute: 160 mg 6-endo-Alkohol 159 (1.06 mmol, 62 % d.Th.)

analytisches GC: 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

6-Ketonitril	143	127 min	0.4 %
6-endo-Alkohol	159	385 min	97.9 %
6-exo-Alkohol	141	464 min	1.6 %

IR (Film)
3400, 2960, 2880, 2230, 1460, 1360, 1310, 1170, 1130, 1080, 1060, 1000, 950 cm^{-1}

NMR 250 MHz (Aceton-d_6)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.4	m	1	6x
3.8	m	1	1
3.55	m	1	4
2.4-2.2	Komplex	2	3x, 5n
1.70	s	3	2-CH_3
1.6-1.5	Komplex	4	3n, OH, 7a,s
1.0	m	1	5x

Trotz mehrfacher Sublimations- und Umkristallisationsversuche gelang es nicht, den Alkohol vollständig zu reinigen. Eine richtige Elementaranalyse konnte daher nicht erhalten werden.
159 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung des 6-Tosylhydrazons 144 auf.

9.3.4. 5-endo-Hydroxy-2-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-carbonitrile 164

Die Reduktion des 5-Ketonitrils 142 mit $NaBH_4$ erfolgte analog 9.3.3.

Ansatz: 80.0 mg 5-Ketonitril 142 (0.54 mmol)

Ausbeute: 70.2 mg 5-endo-Alkohol 164 (0.47 mmol, 86 % d.Th.)

Nach mehrfacher Sublimation bei 100°C/12 mm konnte ein weißer Feststoff erhalten werden.

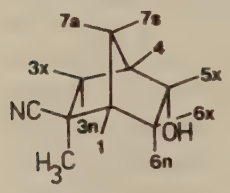
Smp.: 66-69°C

analytisches GC: 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

5-endo-Alkohol 164	287 min	91 %
5-exo-Alkohol 140	364 min	9 %

IR (KBr)
3490, 3220, 2980, 2880, 2230, 1450, 1410, 1380, 1300, 1290, 1240, 1210, 1140, 1070, 1050, 1000, 980, 950 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.3	m	1	5x
2.3	m	2	1,4
2.0-1.8	Komplex	5	7a,s, 6x,n, 3x
1.7	s,breit	1	OH
1.6	dd,11.1 Hz 1.5 Hz	1	3n
1.5	s	3	2-CH_3

Eine vollständige Reinigung und damit richtige Elementaranalyse gelang nicht.
164 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung des 5-Tosylhydrazons 145 auf.

9.3.5. 6-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitril 160

Die Reduktion des 6-Ketonitrils 149 mit $NaBH_4$ erfolgte wie unter 9.3.3.

Ansatz: 130 mg 6-Ketonitril 149 (0.87 mmol)

Ausbeute: 93.2 mg 6-endo-Alkohol 160 (0.62 mmol, 70.9 % d.Th.)

analytisches GC: 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

6-endo-Alkohol 160 542 min 100 %

Da dieser Alkohol bei der Photolyse des Tosylhydrazons 150 nicht auftrat, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

IR (Aceton-d_6)
3450, 3060, 2990, 2230, 1400, 1250, 920, 740, 700, 650 cm^{-1}

9.3.6. 5-endo-Hydroxy-2-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-carbonitril 165

Das 5-Ketonitril 148 wurde analog zu 9.3.3. mit $NaBH_4$ reduziert.

Ansatz: 120 mg 5-Ketonitril 148 (0.8 mmol)

Ausbeute: 87.0 mg 5-endo-Alkohol 165 (0.57 mmol, 72 % d.Th.)

analytisches GC: 40 m Triscyanoethoxypropan, 112°C

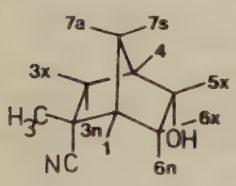
5-endo-Alkohol 165 402 min 97 %

Die Substanz wurde 4 mal aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Smp.: 39-40°C

IR (KBr)
3280, 2960, 2230, 1450, 1360, 1320, 1310, 1140, 1050, 1000, 860, 780 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$)



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
4.3	m	1	5x
2.55	dd, 12.6 Hz, 2.1 Hz	1	3n
2.40	m	1	4
2.10	m	1	1
2.05-1.95	Komplex	2	6x, 6n
1.9	s, breit	1	OH
1.6	Komplex	2	7a, s
1.4	s	3	2-CH_3
1.3	ddd, 12.6 Hz, 5.0 Hz, 1.4 Hz	1	3x (von CH_3 z.T. überlagert)

Eine richtige Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

165 trat als Photolyseprodukt bei der Belichtung des 5-Tosylhydrazons 151 auf.

10. Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.

10.1. Tosylhydrazone des 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrils 171 und 172

10.1.1. 1,1,3,3-Tetracyanopropan

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Diels und Conn [84,96].

4.0 g Malonsäuredinitril (0.07 mol) wurden in ca. 25 ml EtOH gelöst und mit 2.5 g 35 %iger Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wurde auf 0°C abgekühlt und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Es wurde 1 h bei 0°C gerührt.
Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.2 g Tetracyanopropan (8.4 mmol, 24 % d.Th., 80 % d.Lit.)

Umkristallisieren aus Acetonitril/Benzol (1:1) ergab einen
Smp.: 132°C Lit.[84]: 137°C

Aus zahlreichen Ansätzen wurden insgesamt 91.5 g Tetracyanopropan (0.64 mol) erhalten. Ein größerer Ansatz (10 fach) ergab kein 1,1,3,3-Tetracyanopropan.

IR (KBr)
3400, 3020, 2980, 2920, 2270, 1450, 1375, 1300, 1290, 1250, 1185, 1060, 1020, 955, 850, 790, 730 cm^{-1}

NMR 60 MHz (Aceton-d_6)
4.35 (t, 2); 2.55 (t, 2)

Aus dem Filtrat des Tetracyanopropans kristallisierte nach längerem Stehen bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff, dessen IR-Spektrum mit Banden bei 3420, 3340 und 1630 cm^{-1} auf die von Diels und Conn [84] erwähnte Verseifung der Nitrilgruppen schließen ließ.

Nach Reaktionszeiten von mehr als einer Stunde konnte ein Feststoff erhalten werden, der einen Smp. von 223°C zeigte. Wie von Diels und Conn [84] beschrieben, bildet sich auf diese Weise das 1,1,3,3,5,5-Hexacyanopentan (Smp. 226°C)

10.1.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonitril 166

a) Nach einer Vorschrift von Lohaus et al.[82,99] wurden 20 g Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäure 103 (11 mmol) in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Es wurden 3.2 g (22.5 mmol) frisch destilliertes Chlorsulfonylisocyanat in 3 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und über einen Zeitraum von 45 min zur Carbonsäure getropft. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und die dabei freiwerdende Menge an CO_2 gemessen: 245.2 ml CO_2 (theoret. 528 ml) zeigten einen 47 %-igen Umsatz an. Weiteres CO_2 wurde nicht gebildet.
Anschließend kühlte man auf eine Innentemperatur von 15-20°C ab und tropfte 3.3 g (44 mmol) frisch destilliertes Dimethylformamid zu. Es wurde 15 min gerührt und die Reaktionsmischung auf Eis gegossen.
Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 5 mal mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die CH_2Cl_2-Phasen wurden nochmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet.
Die gaschromatographische Untersuchung des nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstandes auf 20 m Marlophen, 160°C, zeigte lediglich Dimethylformamid. Das IR wies Banden für DMF, Säure und Cyanid auf.
Das gewünschte 2,2-Dinitril 166 ließ sich aus dem Rückstand nicht isolieren.

b) Durch Thermolyse des 1,1,3,3-Tetracyanopropans[85,99,100] konnte Methylenmalondinitril dargestellt und mit Cyclopentadien zu 166 umgesetzt werden.
Dazu wurden 30.0 g Tetracyanopropan (0.21 mol) in einem 250 ml Zweihalskolben zunächst mit Glaswolle, dann mit ca. 5 g P_2O_5 überschichtet. Ein Ausgang des Kolbens führte in ein 40 cm langes Thermolyserohr, das ebenfalls abwechselnd mit Glaswolle und P_2O_5 gefüllt war. An das Thermolyserohr schloß eine Kühlfalle an, in der ca. 10 ml frisch destilliertes Cyclopentadien mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Das gesamte System wurde auf 10^{-3} Torr evakuiert und das Thermolyserohr mit einem Thermolyseofen der Firma Heraeus, Hanau (s. 5.5.) auf 400°C erhitzt. Dann wurde das Tetracyanopropan langsam im Ölbad bis auf 200°C erhitzt.
Bei 140°C begann das Tetranitril zu sintern und nahm eine rot-braune Färbung an. Während der gesamten Thermolyse wurden 10^{-3} Torr beibehalten.
Nach ca. 3 h und einer Badtemperatur von 190-200°C wurde die Thermolyse abgebrochen, das System belüftet und die N_2-Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Kältebad ersetzt.
Es wurde noch 1/2 h bei ca. -5°C gerührt und anschließend das überschüssige Cyclopentadien in der Kälte abgezogen.
Der Rückstand wurde gaschromatographisch untersucht:

20 m Marlophen, 160°C

Dicyclopentadien	3.1 min	18.5 %
Malonsäuredinitril	12.4 min	20.2 %
Dinitril 166	15.7 min	61.3 %

Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: THF/Hexan (20:80)
Durchfluß : 6 ml/min

166 10.5 min 100 % rein

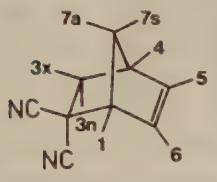
Das erhaltene Produkt wurde aus Ether/Pentan umkristallisiert:

Smp.: 97°C Lit.[85]: 94-96°C

Ausbeute: 6.0 g Dinitril 166 (41.6 mmol, 20 % d.Th., 330 % d.Lit.)

IR ($CDCl_3$)
3070, 2990, 2960, 2880, 2250, 1450, 1340, 1280, 1260, 1230, 1210, 1180, 1130, 1100, 1080, 1040, 1020, 990, 940, 930, 920, 900, 860, 730, 700 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 5



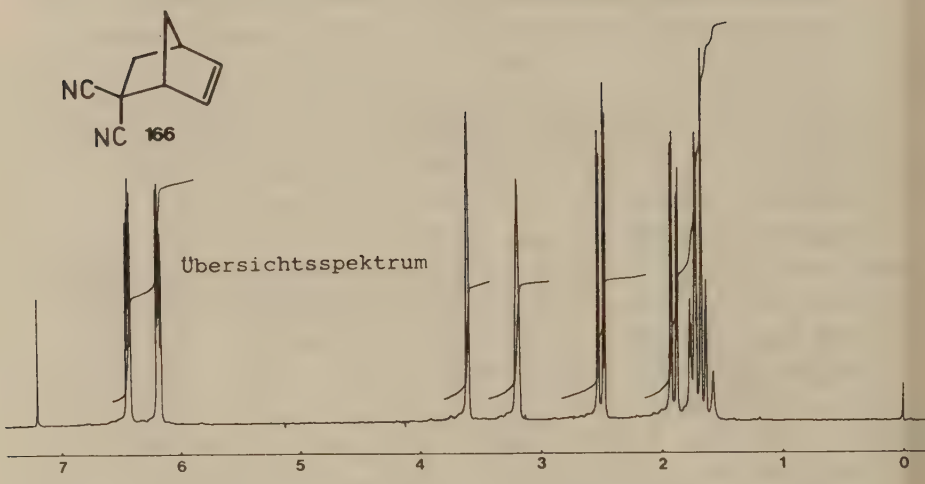
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
6.44	m	1	5
6.19	m	1	6
3.61	m	1	1
3.20	m	1	4
2.50	dd, 12.4 Hz 3.6 Hz	1	3x
1.90	dd, 12.4 Hz 2.7 Hz	1	3n
1.75	m	1	7s
1.66	d, 10.0 Hz	1	7a

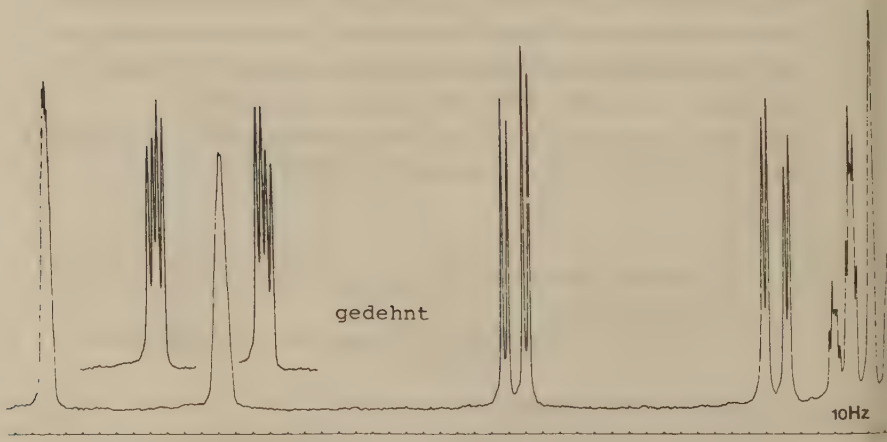
Die Ausbeute an Dinitril 166 hängt augenscheinlich stark von der Temperatur des Ölbades ab. Ein zweiter Ansatz mit 30 g Tetracyanopropan ergab lediglich 0.8 g 166. Hier wurde nur bis auf 160°C Badtemperatur erhitzt. Insgesamt konnten aus 90 g Tetracyanopropan in 3 Ansätzen 10.5 g 166 (72.8 mmol) erhalten werden.

10.1.3. 5- und 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 169 und 170,
5-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 168

a) Diethoxyphosphorylazid
Diethoxyphosphorylazid wurde aus Diethoxyphosphorylchlorid nach einer Vorschrift von Scott et al.[88] hergestellt.

Abb. 5





Ansatz: 12.5 g Diethoxyphosphorylchlorid (72.5 mmol)

Ausbeute: 10.0 g Diethoxyphosphorylazid (55.5 mmol, 71.7 % d.Th., 101 % d.Lit.)

Kp_{10-2}: 38-40°C

Das IR-Spektrum entsprach den Literaturangaben [88].

b) Versuch zur Darstellung der Ketonitrile 169 und 170

200 mg Dinitril 166 (1.4 mmol) wurden mit 200 mg Diethoxyphosphorylazid (1.11 mmol) versetzt und langsam erwärmt. Während der gesamten Reaktionszeit wurde N_2 durch die Apparatur geleitet.
Nach 10, 24, 50 und 115 h wurde jeweils eine Probe entnommen. Auch nach 115 h zeigte das IR-Spektrum eine starke Azidbande bei 2160 cm^{-1}.
Die Reaktionsmischung wurde in 5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und über Nacht mit 10 ml 10 %iger HCl hydrolysiert. Es wurde mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert.
Das IR-Spektrum des Rückstandes zeigte keine Ketobande. Die gaschromatographische Untersuchung (20 m Marlophen, 160°C) ergab 2 unbekannte Produkte.
Sublimation des Rückstandes führte zu geringen Mengen an Diethoxyphosphorylazid.

c) Hydroborierung des Dinitrils 166

Das Dinitril 166 wurde in der üblichen Weise hydroboriert (s. 5.6.).

Ansatz: 2.0 g 166 (14 mmol)

Die Boralkylverbindung wurde mit Chromatlösung oxydiert (2 h Rückfluß).

Aus der eingeengten Etherlösung kristallisierte nach kurzer Zeit ein weißer, fein kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen wurde.

Ausbeute: 0.53 g 6-Ketodinitril 170 (3.3 mmol)

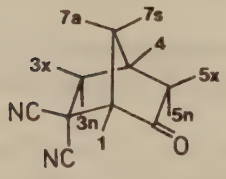
Smp.: 139-140°C

analytisches GC: 10 m Triscyanoethoxypropan, 110°C

170 18.5 min 100 %

IR (KBr)
3480, 2960, 2930, 2890, 2250, 1755, 1475, 1455, 1420, 1320, 1310, 1280, 1260, 1245, 1180, 1160, 1140, 1110, 1090, 1030, 980, 970, 930, 860, 820, 770, 740 cm^{-1}

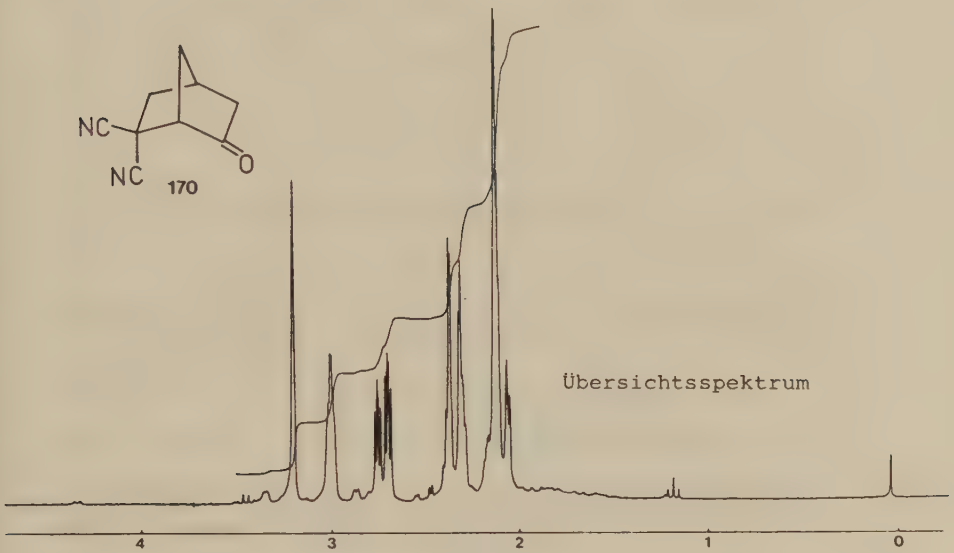
NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 6



δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
3.21	s	1	1
3.00	m	1	4
2.72	ddd, 14.0 Hz 4.1 Hz 2.8 Hz	1	5x
2.42-2.04	Komplex	5	5n, 3x, 3n, 7a,s

Die Identifizierung von 170 als 6-Ketodinitril ergab sich aus der Aufspaltung der beiden Brückenkopfprotonen. Durch den Einfluß der benachbarten Nitrilgruppen und der Ketogruppe sollte das Proton an C1 zu tieferem Feld verschoben sein als das Brückenkopfproton an C4. Das Fehlen von Protonen an den benachbarten Positionen C2 und C6 ließ ein wenig aufgespaltenes Signal für das Brückenkopfproton an C1 erwarten.
Entsprechend zeigte das Signal bei δ = 3.21 ein breites Singulett. Das Multiplett bei δ = 3.00 konnte dem Brückenkopfproton an C4 zugeordnet werden, da hier eine deutliche Aufspaltung durch die Kopplung mit den exo-Protonen an C3 und C5 zu erwarten war.

Abb. 6



Elementaranalyse: $C_9H_8N_2O$ (160.17 g/mol)

	ber.	gef.
% C	67.49	67.46
% H	5.03	5.05
% N	17.48	17.38

Die restliche Hydroborierungslösung wurde vollständig eingeengt.

Unter Berücksichtigung des bereits isolierten 170 ergab sich eine relative Ausbeute von:

6-Ketodinitril 170	40.6 %
5-Ketodinitril 169	17.9 %
6-exo-Alkohol 168	41.5 %

Eine weitere Hydroborierung, bei der lediglich eine 1/2 h bei 0°C mit Chromatlösung oxydiert wurde, führte zu einem ähnlichen Ergebnis.
Das dem 5-Ketodinitril 169 entsprechende 5-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 167 wurde nicht gefunden.

Ausbeute (einschließl. 0.53 g 170): 1.73 g (77 % d.Th.)

analytisches GC: 10 m Triscyanoethoxypropan, 110°C

5-Ketodinitril 169	65.5 min	25.8 %
6-exo-Alkohol 168	95.5 min	59.8 %
6-Ketodinitril 170	118.5 min	14.4 %

Das Gemisch der 3 Komponenten wurde mit Hilfe der HPLC getrennt:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: THF/CH_2Cl_2 (1:4)
Durchfluß : 5 ml/min

169 + 170	6.5 min	
168	7.5 min	ca. 90 % rein

Die beiden Ketonitrile fielen unter diesen Bedingungen zusammen.

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether
Durchfluß : 6 ml/min

170	10.5 min	100 % rein
169	13.0 min	100 % rein

auch der 6-exo-Alkohol 168 konnte unter diesen Bedingungen nachgetrennt werden:

168	10.0 min	100 % rein

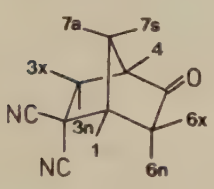
Das Produkt bei t_R= 65.5 min (10 m Triscyanoethoxypropan, 110°C) erwies sich als 5-Ketodinitril 169:

Ausbeute: 72 mg 5-Ketodinitril 169 (0.45 mmol)

Smp.: 168-170°C (nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan)

IR ($CDCl_3$)
2960, 2250, 1755, 1450, 1410, 1300, 1290, 1270, 1230, 1210, 1170, 1150, 1100, 1080, 1030, 980 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 7

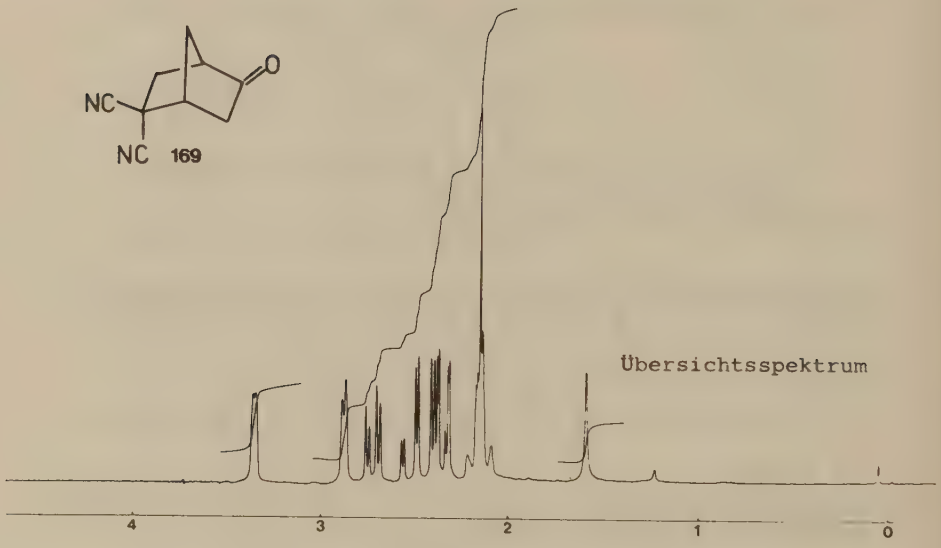


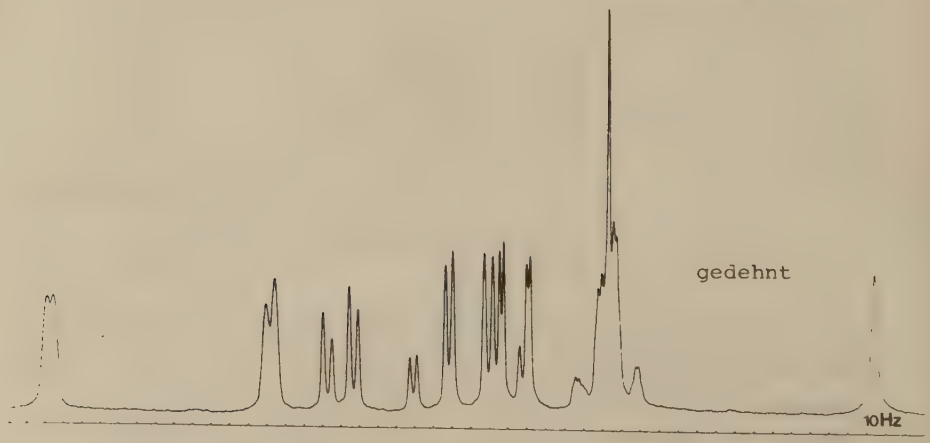
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung	
3.36	d, 4.0 Hz	1	1	
2.87	d, 4.6 Hz	1	4	
2.72	dd, 14.2 Hz 5.0 Hz	1	3x	
2.52	dd, 18.3 Hz 3.3 Hz	1	6n	
2.37	dd, 18.3 Hz 4.2 Hz	1	6x	z.T. überlag.
2.34	dd, 14.2 Hz 2.0 Hz	1	3n	
2.16	m	2	7a,s	

Die Identifizierung von 169 als 5-Ketodinitril ergab sich wie beim 6-Isomeren 170 aus der Aufspaltung der Signale für die Brückenkopfprotonen.
Während in 170 das Proton an C1 durch fehlende Kopplungsmöglichkeiten als Singulett erscheint, sollten die Signale für die Brückenkopfprotonen an C1 und C4 beim 5-Ketodinitril

Abb. 7

169



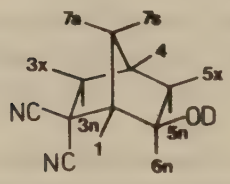


169 durch Kopplung mit den exo-Protonen an C6 und C3 eine deutliche Aufspaltung zeigen.
Das Signal für das Proton an C1 sollte zusätzlich durch die benachbarten Nitrilgruppen und den Einfluß der Carbonylgruppe [97] zu tieferem Feld verschoben sein als das Proton an C4.
So konnte das Dublett bei δ = 3.36 dem Brückenkopfproton an C1 zugeordnet werden. Die Aufspaltung von J= 4 Hz ist auf eine Kopplung mit dem exo-Proton an C6 zurückzuführen (δ = 2.37).
Die Aufspaltung des Dubletts bei δ = 2.87 für das Brückenkopfproton an C4 von J= 4.6 Hz wird durch eine Kopplung mit dem 3-exo-Proton hervorgerufen (δ = 2.72).
Die Signale bei δ = 2.72 und 2.34 entsprechen den geminalen Protonen an C3 (J= 14.3 Hz). Die Signale bei δ = 2.52 und 2.37 mit J= 18.3 Hz lassen sich den geminalen Protonen an C6 zuordnen.
Das Produkt bei t_R= 95.5 min (10 m Triscyanoethoxypropan, 110°C) erwies sich als 6-exo-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 168:

Smp.: 121-122°C (nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan)

IR ($CDCl_3$)
3600, 3500, 2960, 2880, 2250, 1470, 1450, 1445, 1400, 1340, 1320, 1300, 1290, 1270, 1240, 1190, 1130, 1110, 1020, 970, 860, 790 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 8 (mit D_2O geschüttelt)



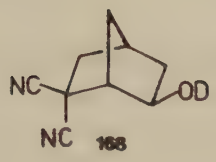
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung	
4.34	m	1	6n	
2.80	s	1	1	
2.56	m	1	4	
2.36	ddd, 12.9 Hz 4.9 Hz 3.5 Hz	1	3x	
2.03	m	1	7a	
1.92	dd, 12.9 Hz 2.5 Hz	1	3n	z.T. überlag.
1.85	ddd, 13.9 Hz 7.0 Hz 2.5 Hz	1	5n	
1.69	m	1	7s	
1.52	dm, 13.9 Hz	1	5x	

Elementaranalyse: $C_9H_{10}N_2O$ (162.18 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.65	66.75
% H	6.22	6.29
% N	17.26	17.15

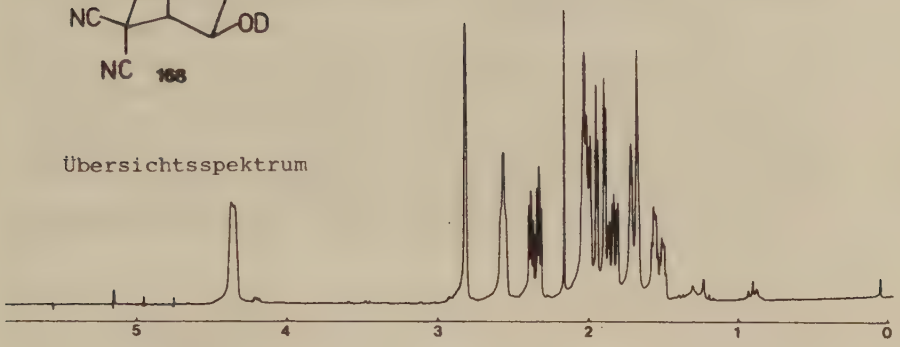
Zur Struktursicherung von 168 wurde ein geringer Teil mit Chromatlösung oxydiert. Das analytische GC (10 m Tris-cyanoethoxypropan, 110°C) zeigte das Verschwinden von 168 und die Bildung des 6-Ketodinitrils 170.

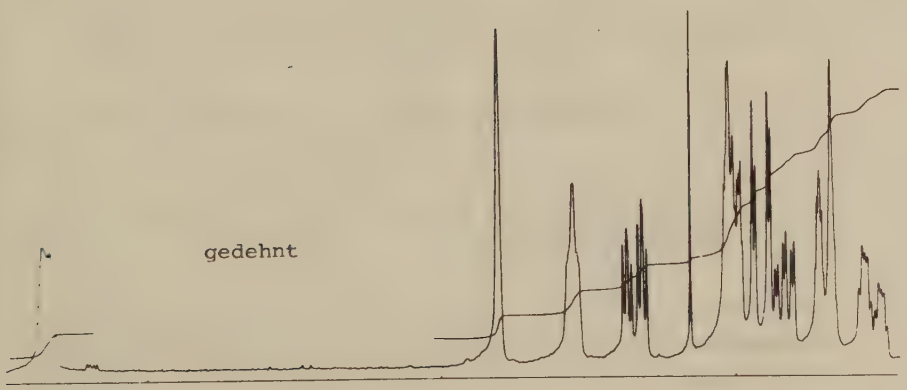
Abb. 8



168

Übersichtsspektrum





10.1.4. Tosylhydrazon des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 171

300 mg 6-Ketodintril 170 (1.87 mmol) wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit 350 mg p-Toluolsulfonylhydrazin (1.87 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 10 Tropfen einer 1.03 m-CH_3OH-HCl-Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
Das Methanol wurde abgezogen und der Rückstand aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 450 mg Tosylhydrazon 171 (1.37 mmol, 73.3 % d.Th.)

Smp.: 201°C

IR (KBr)
3450, 3220, 2960, 2940, 2250, 1600, 1410, 1340, 1305, 1280, 1220, 1210, 1190, 1170, 1090, 1040, 920, 910, 850, 820, 770, 710, 680, 650 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}N_4O_2S$ (328.396 g/mol)

	ber.	gef.
% C	58.52	58.58
% H	4.92	4.91
% N	17.06	17.18

10.1.5. Tosylhydrazon des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitrils 172

50.0 mg 5-Ketodinitril 169 (0.31 mmol) wurden in 5 ml abs. Methanol gelöst und mit 58 mg p-Toluolsulfonylhydrazin (0.31 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 10 Tropfen einer 1.03 m-CH_3OH/HCl-Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
Das Methanol wurde abgezogen und der Rückstand aus EtOH/H_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 22.1 mg Tosylhydrazon 172 (0.07 mmol, 21.6 % d.Th.)

Smp.: 160-163°C (Zers.)

Ein gelblicher Rest von ca. 70 mg konnte nur nach mehrtägigem Trocknen bei 60°C über P_2O_5 (Vakuum) kristallin erhalten werden. Beim Stehen an der Luft bildete sich eine zähe braungelbliche Masse zurück.

IR (KBr)
3450, 3210, 2920, 2240, 1600, 1410, 1340, 1300, 1180, 1175, 1170, 1090, 1020, 810, 740, 670 cm^{-1}

10.2. Photolysen

10.2.1. Photolyse des Tosylhydrazons des 6-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonitrils 171

a) in 0,2 n-Natronlauge

50 mg Tosylhydrazon 171 (0.15 mmol) wurden in 20 ml 0,2 n-Natronlauge gelöst und 1 h bei 20°C belichtet. Anschließend wurde mit Ether extrahiert und die Etherphase über $MgSO_4$ getrocknet.

analytisches GC: 7 m Triscyanoethoxypropan, 110°C

Produkte	rel %	t_R (min)
unbekannt	4	31.0
184	83	45.5
168	3	60.5
185	10	73.5

Eine zweite Photolyse von 120 mg 171 (0.365 mmol) führte zum gleichen Ergebnis.

Mit Hilfe der HPLC konnte das Hauptprodukt isoliert werden:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether
Durchfluß : 4 ml/min

184 19.5 min 98 % rein

Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3500, 3400, 2330, 1700 und 1600 cm^{-1}. Dies ließ auf Verseifung einer Nitrilgruppe schließen.

Das NMR-Spektrum zeigte olefinische Protonen im Bereich von δ = 6.5.
Zum Vergleich wurde das Olefin 166 in 0,2 n-NaOH/DME verseift (10.3.). Die dort erhaltenen Produkte waren identisch mit den Photolyseprodukten bei t_R= 45.5 und 73.5 min.

Ein Teil der Photolysenlösung wurde mit Chromatlösung oxydiert. Das analytische GC (7 m Triscyanoethoxypropan, 110°C) zeigte jedoch nur unbekannte Produkte.

b) in Methanol/Methylat

50.2 mg Tosylhydrazon 171 (0.15 mmol) wurden in 20 ml Methanol/15 mg Na gelöst und 1 h bei 20°C belichtet.
Nach der gewohnten Aufarbeitung zeigte das analytische GC (7 m Marlophen, 140°C) eine große Anzahl von Produkten, von denen lediglich das 6-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dicarbonitril 186 zu 0.5 % (t_R= 13.9 min) identifiziert werden konnte.
Hierzu wurde eine kleine Menge des 6-exo-Alkohols 168 mit Diazomethan/BF_3-Etherat in der üblichen Weise verethert.

10.2.2. Photolyse des Tosylhydrazons des 5-Oxo-bicyclo[2.2.1]-heptan-2,2-dicarbonitril 172

15 mg Tosylhydrazon 172 (0.046 mmol) wurden in 0,2 n-Natronlauge in der gewohnten Weise belichtet.
Das analytische GC (7 m Triscyanoethoxypropan, 110°C) zeigte neben einer Reihe von unbekannten Produkten die Säureamide 184 und 185 im Verhältnis von ca. 2:1.

10.3. Verseifung des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonitrils 166 in 0,2 n-NaOH/DME

50 mg Dinitril 166 (0.35 mmol) wurden in 5 ml DME gelöst und mit 2 ml 0,2 n-Natronlauge 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Ether extrahiert und die Produkte gaschromatographisch untersucht.

7 m Triscyanoethoxypropan, 110°C

exo-Amid	184	45.5 min	68.5 %
endo-Amid	185	73.5 min	31.5 %

Die Retentionszeiten stimmten mit denen der Photolyseprodukte von 171 und 172 überein.
Zur präparativen Trennung wurde nochmals 1.0 g Dinitril 166 (6.9 mmol) analog verseift.
Die Trennung der beiden Amide erfolgte mit Hilfe der HPLC:

Säule: Si 60 (5 µm) Laufmittel: Ether
Durchfluß : 4 ml/min

184	19.5 min	100 % rein
185	25.0 min	100 % rein

Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben zwei Feststoffe, die aus Ether/Pentan umkristallisiert wurden.

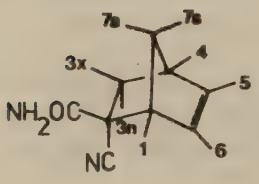
Die IR-Spektren beider Produkte zeigten mit einer Bande bei 2230 cm^{-1} das Vorliegen einer Nitrilgruppe und mit den Banden bei 3510, 3400, 1690 und 1595 cm^{-1} das typische Bild für ein Säureamid in Lösung.

Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-carbonitril-2-exo-carbonsäureamid 184:

Smp.: 120-121°C

IR ($CDCl_3$)
3510, 3400, 2980, 2960, 2230, 1690, 1595, 1440, 1340, 1280, 810, 790 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 9

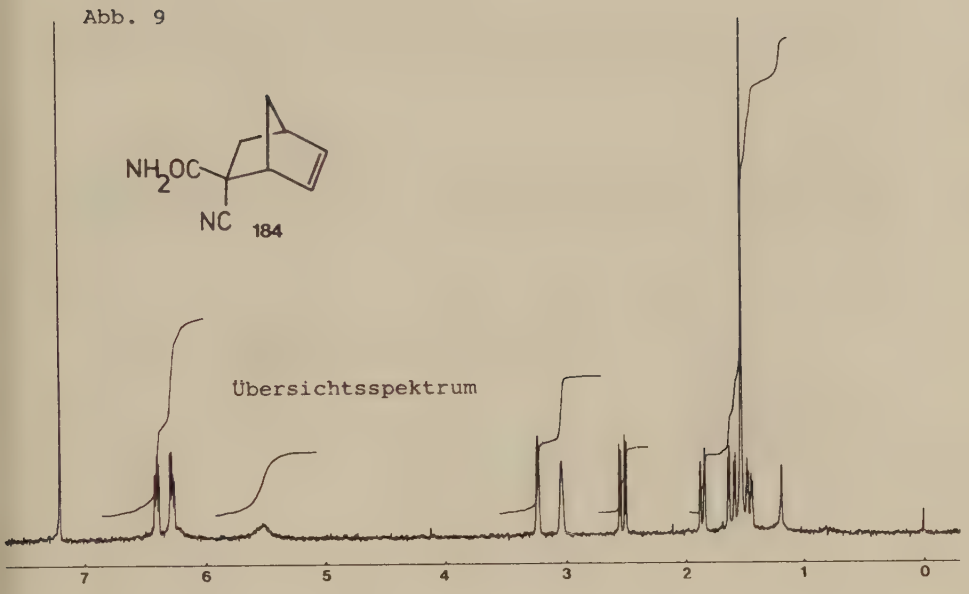


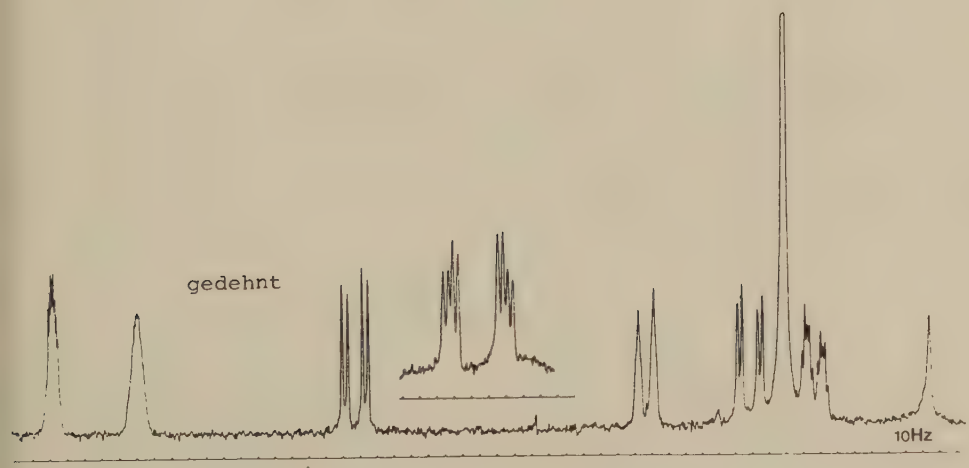
δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
6.41	m	1	5
6.30	m	1	6
6.25	s,breit?	1	$CONH_2$?
5.53	s,breit?	1	
3.24	m	1	1
3.05	m	1	4
2.54	dd,11.4 Hz 3.3 Hz	1	3x
1.97	d,9.0 Hz	1	7a
1.66	dd,11.4 Hz 2.9 Hz	1	3n
1.46	m	1	7s

Elementaranalyse: $C_9H_{10}N_2O$ (162.18 g/mol

	ber.	gef.
% C	66.65	66.76
% H	6.22	6.35
% N	17.26	17.04

Abb. 9



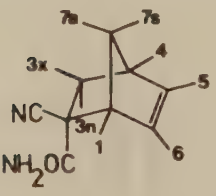


Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo-carbonitril-2-endo-carbonsäure-amid 185:

Smp.: 112-113°C

IR ($CDCl_3$)
3510, 3400, 2960, 2920, 2880, 2230, 1700, 1595, 1450, 1380, 1350, 1270, 1110 cm^{-1}

NMR 250 MHz ($CDCl_3$) Abb. 10

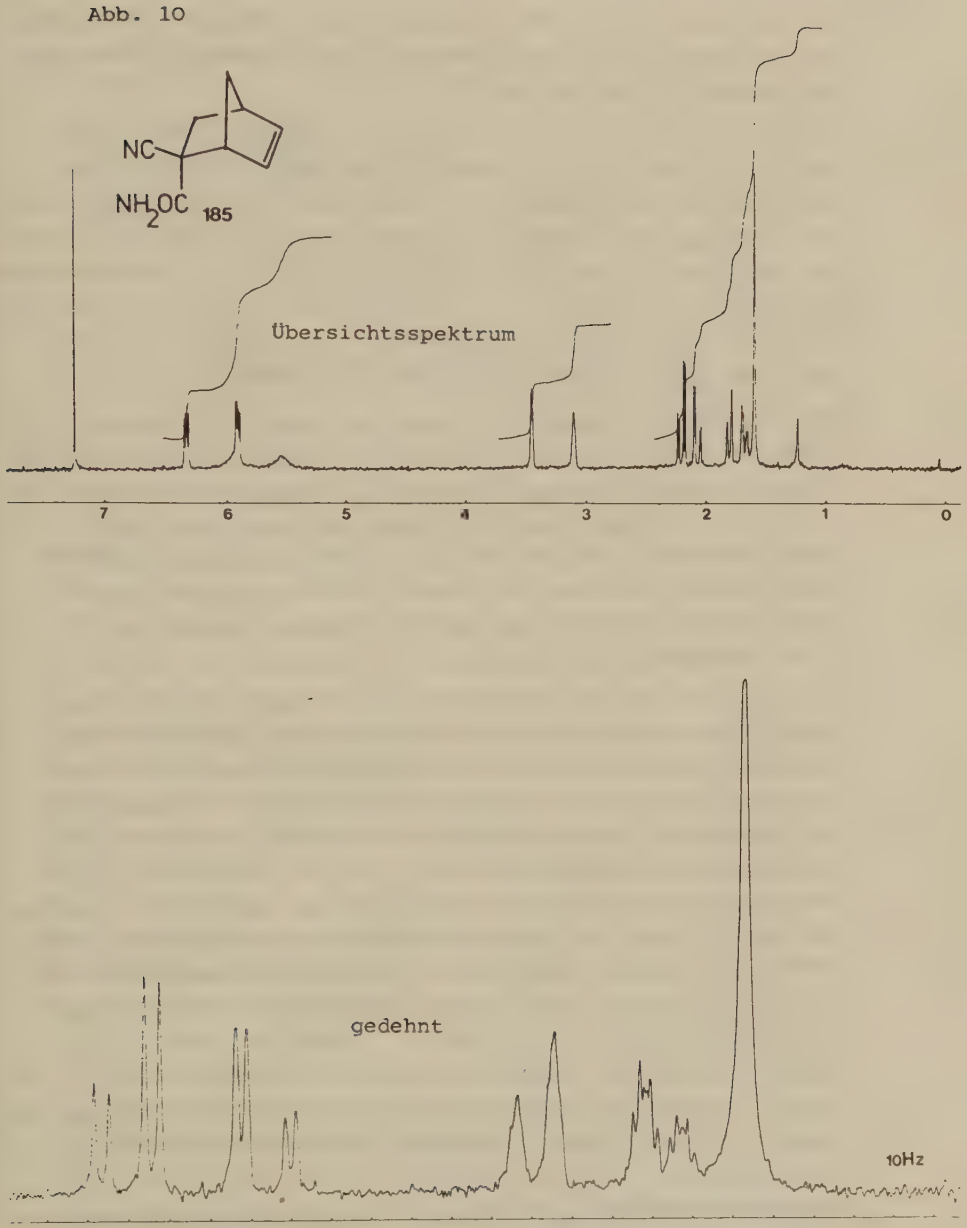


δ/ppm	Form	Anzahl	Zuordnung
6.34	m	1	5
5.91	m	1	6
5.95	s,breit?	1	$CONH_2$?
5.54	s,breit?	1	
3.46	m	1	1
3.10	m	1	4
2.22	dd,12.0 Hz 3.5 Hz	1	3x
2.07	dd,12.0 Hz 2.5 Hz	1	3n
1.81	d,9.0 Hz	1	7a
1.68	m	1	7s

Elementaranalyse: $C_9H_{10}N_2O$ (162.18 g/mol)

	ber.	gef.
% C	66.65	66.60
% H	6.22	6.17
% N	17.26	16.99

Abb. 10



Ein Vergleich beider NMR-Spektren zeigte deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung der olefinischen Protonen und der geminalen Protonen an C3.

Von den isomeren 2-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitrilen 138 und 139 wies lediglich das exo-Nitril 138 eine unterschiedliche chemische Verschiebung für die Olefinprotonen auf. Für das endo-Nitril 139 fielen die Signale für die Protonen an C5 und C6 zusammen. Der stark elektronenziehende Effekt der exo-Nitrilgruppe führte vermutlich zu einer Polarisierung der Doppelbindung, die das Signal für das Proton an C6 aufgrund der höheren Elektronendichte zu höherem Feld verschob.

Die unterschiedlich starke elektronenziehende Wirkung der exo-Amid- bzw. Nitrilgruppe sollte entsprechend die Doppelbindung unterschiedlich stark polarisieren. Während die Lage des Signals für das Proton an C5 für beide Amide annähernd gleich blieb, verschob sich das Signal für das Proton an C6 erheblich. Die Verschiebung zu höherem Feld sollte naturgemäß durch die exo-Nitrilgruppe hervorgerufen werden (exo-CN: H_6 δ = 5.91; exo-Amid: H_6 δ = 6.30).

Die Lage der Signale für die 3x,3n-Protonen wurde ebenfalls durch die Stellung der Nitril- bzw. Amidgruppe beeinflußt. Die Amidgruppe sollte durch ihre Carbonylfunktion und ihrer gegenüber dem Nitril erhöhten Beweglichkeit das Signal für das benachbarte Proton durch entsprechende Abschirmung zu tieferem Feld verschieben.
Entsprechend zeigte das 3x-Proton für das exo-Nitril ein Signal bei δ = 2.22, für das exo-Amid dagegen ein Signal bei δ = 2.54. Für das 3-endo-Proton (3n) zeigte das endo-Nitril ein Signal bei δ = 1.60, für das endo-Amid ein Signal bei δ = 2.07.
Beide NMR-Spektren zeigten im Bereich von δ = 6-5 je 2 breite Signale, die beim Schütteln mit D_2O verschwanden. Aufgrund der chemischen Verschiebung könnte es sich dabei um die Amidprotonen handeln.
Die Signale bei δ = 1.61 und 1.24 für das exo-Nitril und δ = 1.53 und 1.19 für das exo-Amid stammen vermutlich aus einer Verunreinigung.

11. Literaturverzeichnis

1. S.Winstein, D.S.Trifan: J.Am.Chem.Soc. 71, 2953 (1949); ibid 74, 1147, 1154 (1952)
2. H.C.Brown: "Nonclassical ion problems" Plenum Press, New York 1977
3. P.v.R.Schleyer: J.Am.Chem.Soc. 89, 699 (1967)
4. G.A.Olah: Acc.Chem.Res. 9, 41 (1976)
5. H.L.Goering, C.B.Schewene: J.Am.Chem.Soc. 87, 3516 (1965)
6. S.Winstein: Quart.Rev.(London) 23, 141 (1969)
7. J.A.Berson in "Molecular Rearrangements" Vol.1, P.de Mayo Ed. Interscience Publishers, Inc. New York 1963, Chapt.3, p. 111 f.
8. P.v.R.Schleyer: J.Am.Chem.Soc. 86, 1854, 1856 (1964)
9. C.S.Fook: J.Am.Chem.Soc. 86, 1853 (1964)
10. P.v.R.Schleyer, M.M.Donaldson, W.E.Watts: J.Am.Chem.Soc. 87, 375 (1965)
11. F.R.Jensen, B.E.Smart: J.Am.Chem.Soc. 91, 5688 (1969)
12. H.C.Brown, M.H.Rei: J.Am.Chem.Soc. 86, 5004 (1964)
13. H.C.Brown, K.Takeuchi: J.Am.Chem.Soc. 90, 2691, 2693 (1968)
14. C.F.Wilcox, R.G.Jesaitis: Chem.Commun. 1046 (1967)
15. C.F.Wilcox, R.G.Jesaitis: Tetrahedron Lett. 2567 (1967)
16. C.A.Grob: Angewandte Chemie 88, 621 (1976)
17. W.Fischer, C.A.Grob: Helv.Chim.Acta 61, 1588 (1978)
18. P.G.Gassman, K.Saito: Tetrahedron Lett. 1311 (1981)
19. P.G.Gassman, J.J. Talley: J.Am.Chem.Soc. 102, 1214 (1980)
20. P.G.Gassman, J.J. Talley: J.Am.Chem.Soc. 102, 4138 (1980)
21. K.M.Koshy, T.T.Tidwell: J.Am.Chem.Soc. 102, 1216 (1980)
22. G.W.Oxer, D.Wege: Tetrahedron Lett. 457 (1971)

23a. C.A.Grob, W.Fischer, G.V.Sprecher: Helv.Chim.Acta 63, 806, 816 (1980)

b. C.A.Grob, W.Fischer, G.V.Sprecher, A.Waldner: Helv.Chim.Acta 63, 928 (1980)

c. C.A.Grob: Nachr.Chem.Techn.Lab. 28, 165 (1980)

d. W.Fischer, C.A.Grob, G.V.Sprecher: Tetrahedron Lett. 473 (1979)

23e. W.Fischer, C.A.Grob, G.V.Sprecher, A.Waldner: Tetrahedron Lett. 1901, 1905 (1979)
f. C.A.Grob, A.Waldner: Tetrahedron Lett. 4429, 4433 (1980)
g. C.A.Grob, B.Günther, R.Hanreich, A.Waldner: Tetrahedron Lett. 835 (1981)
h. C.A.Grob, B.Günther, R.Hanreich: Tetrahedron Lett. 1211 (1981)
24. D.Lenoir: Tetrahedron Lett. 1563 (1974)
25. D.Lenoir: Chem.Ber. 108, 2055 (1975)
26. L.Radom, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer: J.Am.Chem.Soc. 94, 5935 (1972)
27. Y.Apeloig, D.Arad, D.Lenoir, P.v.R.Schleyer: Tetrahedron Lett. 879 (1981)
28. D.Lenoir, W.Röll, E.Weiss, G.Wenke: Tetrahedron Lett. 1991 (1976)
29. J.K.Keating, P.S.Skell in "Carbonium Ions" Vol. II New York 1970
30. W.Kirmse: Angewandte Chemie 88, 273 (1976)
31. A.Streitwieser Jr.: J.Org.Chem. 22, 861 (1957)
32. J.R.Mohrig, K.Keegstra: J.Am.Chem.Soc. 89 5492 (1967)
33. J.R.Mohrig, K.Keegstra, A.Maverick, R.Roberts, S.Wells: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 780 (1974)
34. R.Malherbe, N.T.Thanh Tam, H.Dahm: Helv.Chim.Acta 55, 245 (1972)
35. J.B.F.N.Engberts, B.Zwanenburg: Tetrahedron 24, 1737 (1968)
36. W.G.Dauben, F.G.Willey: J.Am.Chem.Soc. 84, 1497 (1962)
37. H.Prinzbach, W.Auge in Houben-Weyl, Bd. 5/16, S. 698
38. R.H.Shapiro, J.H.Duncan, J.C.Clopton: J.Am.Chem.Soc. 89, 1442 (1967)
39. F.J.Renneke, Diplomarbeit Bochum 1978
40. O.Diels, K.Alder: Annalen 460, 117 (1928)
41. K.Alder, G.Stein: Annalen 514, 197 (1934)
42. C.D.VerNooy, C.S.Rondestvedt Jr.: J.Am.Chem.Soc. 77, 3583 (1955)
43. G.M.Whitesides, P.E.Kendall: J.Org.Chem. 37, 3722 (1972)
44. H.Johnsson, S.Allenmark: Chemica Scripta 8, 223 (1975)
45. G.W.Oxer: Tetrahedron Lett. 3513 (1969)
46. S.Beckmann, R.Mezger: Chem.Ber. 90, 1559 (1957)

47. R.W.Iles, W.S.Worall: J.Org.Chem. 26, 5233 (1961)
48. S.Beckmann, H.Geiger: Chem.Ber. 94, 48 (1961)
49. Organikum VEB Berlin 1973, S. 441, 598
50. S.Beckmann, H.Geiger, G.Eder: Chem.Ber. 102, 815 (1969)
51. D.R.Storm, D.E.Koshland Jr.: J.Am.Chem.Soc. 94, 5805 (1972)
52. J.W.Wilt, W.J.Wagner: J.Am.Chem.Soc. 90, 6135 (1968)
53. D.Baudry, M.Charpentier-Morize, D.Lefort, J.Sorba: Tetrahedron Lett. 2499 (1974)
54. A.Nickon, N.H.Werstiuk: J.Am.Chem.Soc. 88, 4543 (1966)
55. R.W.Binkley: Tetrahedron Lett. 1893 (1969)
56. J.M.Mellor, C.F.Webb: J.Chem.Soc.Perk.Trans II 17 (1974)
57. M.S.Malinovskii, L.I.Kas'yan, V.D.Orsyanik, V.I.Avramenko: J.Org.Chem. USSR 6, 1180 (1970)
58. Y.Kobuke, T.Fueno, J.Furukawa: J.Am.Chem.Soc. 92, 6548 (1970)
59. D.E.Ryono, G.M.Loudon: J.Am.Chem.Soc. 98, 1889 (1976)
60. E.V.Tamelen, M.Shamma: J.Am.Chem.Soc. 76, 2315 (1954)
61. J.S.Meek, W.B.Trapp: J.Am.Chem.Soc. 79, 3909 (1957)
62. R.M.Moriarty, C.C.Chien, T.B.Adams: J.Org.Chem. 44, 2206 (1979)
63. R.M.Moriarty, H.Gopal, H.G.Walsh, K.C.Ramey, D.C.Lini: Tetrahedron Lett. 4555 (1966)
64. K.Alder, W.Günzl: Chem.Ber. 93, 809 (1960)
65. S.Beckmann, H.Geiger: Chem.Ber. 94, 48 (1961)
66. H.Geiger: Tetrahedron 27, 151 (1971)
67. R.M.Moriarty, T.Adams: J.Am.Chem.Soc. 95, 4070 (1973)
68. B.J.Armitage, G.W.Kenner, M.J.T.Robinson: Tetrahedron 20, 747 (1964)
69. H.Meerwein, W.Schürmann: Annalen 398, 214 (1913)
70. G.B.Bachmann, H.A.Tanner: J.Org.Chem. 4, 500 (1939)
71. R.Ya.Levina, N.N.Godovikov: Zhur.Obs.Khim. 25, 986 (1955)
72. J.D.Roberts, E.R.Trumbull Jr., W.Bennett, R.Armstrong: J.Am.Chem.Soc. 72, 3116 (1950)
73. K.Seguchi, A.Sera, K.Maruyama: Tetrahedron Lett. 1585 (1973)
74. W.Ando, H.Migazaki, S.Kohomoto: Tetrahedron Lett. 1317 (1979)
75. W.Kirmse, R.Siegfried: unveröffentlichte Ergebnisse
76. W.Kraus, P.Schmutte: Tetrahedron 24, 1537 (1968)

77. W.Kraus, P.Schmutte: Chem.Ber. 99, 2259 (1966)
78. J.C.Muller, J.P.Fleury: Bull.Soc.Chim.Fr. 738 (1970)
79. W.R.Boehme, E.Schipper, W.G.Sharpf, J.Nichols: J.Am.Chem.Soc. 80, 5488 (1958)
80. H.C.Brown: "Hydroboration" Benjamin, New York 1962
81. H.C.Brown, C.P.Garg: J.Am.Chem.Soc. 83, 2951 (1966)
82. G.Lohaus: Chem.Ber. 100, 2719 (1967)
83. Organic Synthesis 50, 18 (1970)
84. O.Diels, B.Conn: Chem.Ber. 56, 2076 (1923)
85. A.E.Ardis, S.J.Averill, H.Gilbert, F.F.Miller, R.F. Schmidt, F.D.Stewart, H.L.Trumbull: J.Am.Chem.Soc. 72, 1305 (1950)
86. K.D.Berlin, L.A.Wilson, L.M.Raff: Tetrahedron 23, 965 (1967)
87. S.Rengaraju, K.D.Berlin: Tetrahedron 27, 2399 (1971)
88. F.L.Scott, R.Riordan, P.D.Morton: J.Org.Chem. 27 4255 (1962)
89. W.J.Middleton, R.E.Heckert, E.L.Little, C.G.Krespani: J.Am.Chem.Soc. 80, 2783 (1958)
90. P.Laszlo, P.v.R.Schleyer: J.Am.Chem.Soc. 86, 1171 (1964)
91. CA 83 113273 y: Nippon Kagaku Kaishi 1975
92. E.Boerhorst, G.W.Klumpp: J.of the Royal Netherlands Chem.Soc. 95, 50 (1976)
93. D.Farcaciu: J.Am.Chem.Soc. 98, 5301 (1976)
94. R.G.Curtius, S.I.Heilbron, E.R.H.Jones, G.F.Woods: J.Chem.Soc.London 457 (1953)
95. J.C.Casanova, J.P.Zahra: Tetrahedron Lett. 1773 (1977)
96. H.Zinner, H.Breuken, W.Braun, I.Falk, E.Fechtner, E.Hähner: Annalen, 622, 140 (1959)
97. J.L.Marshall, S.T.Walter: J.Am.Chem.Soc. 96, 6358 (1974)
98. O.Diels, H.Gärtner, R.Kaack: Chem.Ber. 55, 3439 (1922)
99. G.Lohaus, F.G.Weigert, R.E.Benson: Org.Synthesis 50, 18 (1970)
100. L.Horner, K.Knüpfel: Annalen 591, 69 (1955)
101. M.Schwarz, L.A.Kitchman, R.W.Tucker, E.R.Nelson: J.Chem.Eng.Dath 15, 341 (1976)

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für wertvolle Hilfe bei HPLC-Trennungen, Vergleichssubstanzen und zahlreiche Diskussionsbeiträge.

Den Herren Dr. F. Scheidt und H. Raskopf danke ich für die Unterstützung bei gaschromatographischen Trennungen.

Herrn Dr. W. Dietrich und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Frau H. Markus danke ich für wertvolle Hilfe bei präparativen Arbeiten.

L E B E N S L A U F

Name	:	Franz-Josef Renneke
Geboren	:	30.08.1952 in Dortmund-Lütgendortmund
Eltern	:	Franz-Josef und Hannelore Renneke
Familienstand	:	verheiratet
Schulausbildung	:	April 1959 - April 1963 Marienbornschule in Dortmund-Lütgendortmund April 1963 - Juni 1972 Goethe-Schule in Bochum 24.05.1972 Abitur
Studium	:	Beginn : November 1972 Vordiplom: 03.10.1975 Diplom : 29.08.1978 wiss.Mitarbeiter seit 01.08.1980

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353